

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

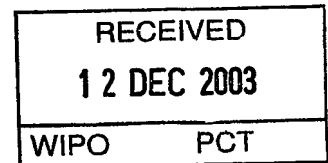
24.10.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 3月28日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-092515
[ST. 10/C]: [JP2003-092515]



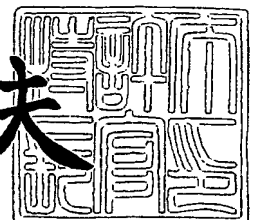
出 願 人
Applicant(s): キヤノン株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年11月28日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 253817

【提出日】 平成15年 3月28日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G08G 5/08

【発明の名称】 ポリヒドロキシアルカノエートを含有するバインダー樹脂、該バインダー樹脂を含むトナー、該トナーを用いた画像形成方法および画像形成装置

【請求項の数】 11

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 矢野 哲哉

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 本間 務

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 見目 敬

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 三原 知恵子

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 福井 樹

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 古崎 眞也

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088328

【弁理士】

【氏名又は名称】 金田 暢之

【電話番号】 03-3585-1882

【選任した代理人】

【識別番号】 100106297

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 克博

【選任した代理人】

【識別番号】 100106138

【弁理士】

【氏名又は名称】 石橋 政幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 089681

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

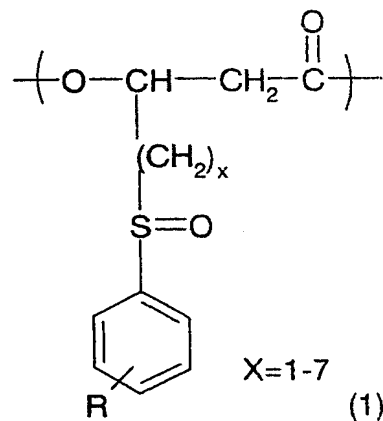
【発明の名称】 ポリヒドロキシアルカノエートを含有するバインダー樹脂、該バインダー樹脂を含むトナー、該トナーを用いた画像形成方法および画像形成装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 樹脂系粉粒体を形成するバインダー樹脂において、

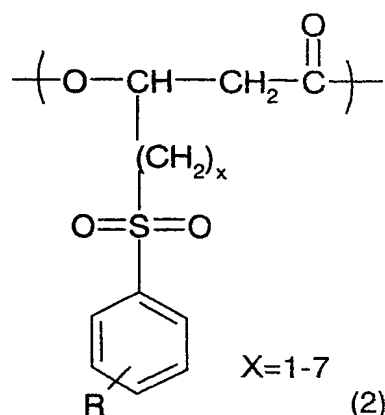
少なくとも、化学式(1)に示す 3-ヒドロキシ-(置換フェニルスルフィニル)アルカン酸ユニット、あるいは、化学式(2)に示す 3-ヒドロキシ-(置換フェニルスルホニル)アルカン酸ユニットのうち、少なくとも 1 種類のユニットをポリマー分子中に含むポリヒドロキシアルカノエートを含有してなることを特徴とするバインダー樹脂。

【化 1】



(式中、Rは芳香環への置換基を示し、RはH原子、ハロゲン原子、CN基、NO₂基、COOR'、SO₂R''(R':H、Na、K、CH₃、およびC₂H₅のいずれかを表し、R'':OH、ONa、OK、ハロゲン原子、OCH₃、およびOC₂H₅のいずれかを表す)、CH₃基、C₂H₅基、C₃H₇基、(CH₃)₂-CH基または(CH₃)₃-C基であり、複数のユニットが存在する場合、ユニット毎に独立して上記の意味を表し、また、xは、1～7から選ばれた整数であり、ユニット毎に違う値をとり得る。)

【化 2】



(式中、Rは芳香環への置換基を示し、RはH原子、ハロゲン原子、CN基、NO₂基、COOR'、SO₂R''(R':H、Na、K、CH₃、およびC₂H₅のいずれかを表し、R'':OH、ONa、OK、ハロゲン原子、OCH₃、およびOC₂H₅のいずれかを表す)、CH₃基、C₂H₅基、C₃H₇基、(CH₃)₂-CH基または(CH₃)₃-C基であり、複数のユニットが存在する場合、ユニット毎に独立して上記の意味を表し、また、xは、1～7から選ばれた整数であり、ユニット毎に違う値をとり得る。)

【請求項2】 前記バインダー樹脂が、前記ポリヒドロキシアルカノエートに加えて熱可塑性樹脂をさらに含んでなり、含有重量において前記ポリヒドロキシアルカノエートが前記熱可塑性樹脂よりも多く含有されてなる請求項1に記載のバインダー樹脂。

【請求項3】 前記熱可塑性樹脂が、ポリカプロラクトンあるいはポリ乳酸から選ばれる1つ以上である請求項2に記載のバインダー樹脂。

【請求項4】 前記バインダー樹脂の数平均分子量が2,000以上、300,000以下である請求項1から3の何れかに記載のバインダー樹脂。

【請求項5】 前記バインダー樹脂のガラス転位点が30～80℃であり、軟化点が60～170℃である請求項1から4の何れかに記載のバインダー樹脂。

【請求項6】 前記樹脂系粉粒体が静電荷像現像トナーである請求項1から5の何れかに記載のバインダー樹脂。

【請求項7】 静電荷像現像トナーにおいて、

請求項 1 から 6 の何れかで示されるバインダー樹脂を含有することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項 8】 外部より帯電部材に電圧を印加して静電潜像担持体に帯電を行う工程と、帯電された静電潜像担持体に静電荷像を形成する工程と、該静電荷像を静電荷像現像トナーにより現像してトナー像を静電潜像担持体上に形成する現像工程と、静電潜像担持体上のトナー像を被記録材へ転写する転写工程と、被記録材上のトナー像を加熱定着する定着工程とを少なくとも有する画像形成方法において、

請求項 7 に記載の静電荷像現像トナーを使用することを特徴とする画像形成方法。

【請求項 9】 外部より帯電部材に電圧を印加して静電潜像担持体に帯電を行う工程と、帯電された静電潜像担持体に静電荷像を形成する工程と、該静電荷像を静電荷像現像トナーにより現像してトナー像を静電潜像担持体上に形成する現像工程と、静電潜像担持体上のトナー像を中間の転写体に転写する第 1 の転写工程と、該中間の転写体上のトナー像を被記録材に転写する第 2 の転写工程と、被記録材上のトナー像を加熱定着する定着工程とを少なくとも有する画像形成方法において、

請求項 7 に記載の静電荷像現像トナーを使用することを特徴とする請求項 8 記載の画像形成方法。

【請求項 10】 外部より帯電部材に電圧を印加して静電潜像担持体に帯電を行う手段と、帯電された静電潜像担持体に静電荷像を形成する手段と、該静電荷像を静電荷像現像トナーにより現像してトナー像を静電潜像担持体上に形成する現像手段と、静電潜像担持体上のトナー像を被記録材へ転写する転写手段と、被記録材上のトナー像を加熱定着する定着手段とを少なくとも有する画像形成装置において、

請求項 7 に記載の静電荷像現像トナーを使用することを特徴とする画像形成装置。

【請求項 11】 外部より帯電部材に電圧を印加して静電潜像担持体に帯電を行う手段と、帯電された静電潜像担持体に静電荷像を形成する手段と、該静電

荷像を静電荷像現像トナーにより現像してトナー像を静電潜像担持体上に形成する現像手段と、静電潜像担持体上のトナー像を中間の転写体に転写する第1の転写手段と、該中間の転写体上のトナー像を被記録材に転写する第2の転写手段と、被記録材上のトナー像を加熱定着する定着手段とを少なくとも有する画像形成装置において、

請求項7に記載の静電荷像現像トナーを使用することを特徴とする請求項10記載の画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、静電荷像現像用トナーに用い得るバインダー樹脂、静電荷像現像用トナー、該トナーを使用する画像形成方法および該トナーを使用する画像形成装置に関する。

【0002】

【背景技術】

従来、電子写真法としては多数の方法が知られているが、一般的には、光導電性物質を利用し、種々の手段によって像担持体(感光体)上に電氣的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーで現像して可視像とし、必要に応じて紙等の被転写材にトナー像を転写した後、熱及び/または圧力等により被転写材上にトナー画像を定着して複写物を得るものである。電氣的潜像を可視化する方法としては、カスケード現像法、磁気ブラシ現像法、加圧現像方法等が知られている。さらには、磁性トナーと中心に磁極を配した回転現像スリーブを用いて、現像スリーブ上から感光体上へと磁性トナーを磁界にて飛翔させる方法も用いられている。

【0003】

静電潜像を現像する際に用いられる現像方式には、トナーとキャリアとからなる二成分系現像剤を使用する二成分現像方式と、キャリアを使用しないトナーのみからなる一成分系現像剤を用いる一成分現像方式とがある。

【0004】

ここで、一般にトナーと称される着色微粒子は、バインダー樹脂と着色材とを

必須成分とし、その他必要に応じ磁性粉等から構成されている。

【0005】

ここで、バインダー樹脂はトナーの大部分を占めており、そのためバインダー樹脂の物性が、トナーの物性に大きく影響する。例えば、バインダー樹脂には微妙な硬度及び熱熔融特性が要求され、着色剤等が分散されたバインダー樹脂を粉碎・分級して得られるトナーは、現像器内の攪拌による機械的衝撃に対して微粉を発生することなく、また、トナー自体が凝集することなく良好な流動性を示すことが必要であり、また、定着時には低温で速やかに熔融すること、そして熔融時に熔融トナーが凝集性を示すことが必要である。つまり、バインダー樹脂の物性を制御することにより、トナーの物性を制御することが可能である。

【0006】

従来、バインダー樹脂としては、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、オレフィン系樹脂等が使用されてきたが、中でもポリエステル樹脂は熔融した際、カーボンプラック等のトナー用添加剤の分散や転写紙への濡れが良好で、定着性にも優れているといった利点を有している等の理由で現在加熱ロール定着用トナー用樹脂として幅広く利用されている。

【0007】

また、近年、環境保護の観点から、資源のリサイクル、廃棄物の削減、廃棄物の安全性の向上等が世界的に意識されている。このような課題は、電子写真の分野においても例外ではない。すなわち、複写機やプリンターの広い普及にともない、紙面上の定着されたトナー、使用済みの廃トナー、印刷された紙等の廃棄量が年ごとに増大している。ここで従来のトナーは、その構成成分がいずれも安定な人工化合物であるが故に難分解性であり、土中、水中などのあらゆる環境下において長期間残存する場合がある。さらに、資源のリサイクルを行っていくためには普通紙を再生、再利用することが重要な課題のひとつであるが、従来のスチレン系を中心とするバインダー樹脂では、アルカリ加水分解による脱墨が困難であり、普通紙をリサイクルする際の課題のひとつとなっている。また、地球環境の保全や人体に対する影響の見地から、廃棄物の安全性も重要な課題である。

【0008】

(ポリヒドロキシアルカノエート(PHA)について)

ところで、近年、プラスチック成形品等の廃棄物による環境汚染を解決するための一方法として、微生物の合成する生分解性樹脂を成形材料として用いることが提案されている。例えば、微生物由来の生分解性樹脂として、ポリ-3-ヒドロキシ-n-酪酸(以下、PHBと略する場合もある)や3-ヒドロキシ-n-酪酸(以下、3HBと略する場合もある)と3-ヒドロキシ-n-吉草酸(以下3HVと略する場合もある)との共重合体(以下、PHB/Vと略する場合もある)等のポリヒドロキシアルカノエート(以下、PHAと略する場合がある)、バクテリアセルロースやプルラン等の多糖類、ポリ- γ -グルタミン酸やポリリジン等のポリアミノ酸等が知られている。特にPHAは、従来のプラスチックと同様に、熔融加工等により各種製品に利用することができるうえ、生体適合性にも優れており、医療用軟質部材等としての応用も期待されている。

【0009】

これまで、多くの微生物がPHAを生産し菌体内に蓄積することが報告されてきた(「生分解性プラスチックハンドブック」、生分解性プラスチック研究会編、(株)エヌ・ティー・エス発行、P178-197、1995;非特許文献1)。このようなPHAは、その生産に用いる微生物の種類や培地組成、培養条件等により、様々な組成や構造のものとなり得ることが知られており、これまで主に、物性の改良という観点から、産生されるPHAの組成や構造の制御に関する研究がなされてきた。

【0010】

[1]まず、3HBをはじめとする比較的簡単な構造のモノマーユニットを重合させたPHAの生合成としては、次のものが挙げられる。

【0011】

(a) PHB/V

例えば、アルカリゲネス・ユウトロファス・H16株(*Alcaligenes eutropus* H16、ATCC No. 17699)、メチロバクテリウム属(*Methylobacterium* sp.)、パラコッカス属(*Paracoccus* sp.)、アルカリゲネス属(*Alcaligenes* sp.)、シュードモナス属(*Pseudomonas* sp.)の微生物によるPHB/Vの生産が報

告されている(特開平5-7492号公報、特公平6-15604号公報、特公平7-14352号公報、特公平8-19227号公報など(以上、特許文献1～4))。

【0012】

(b) 3HBと3-ヒドロキシヘキサノ酸(以下3HHx)を含むもの

アエロモナス・キャビエ(*Aeromonas caviae*)により、3HBと3HHxとの共重合体を生産することが開示されている(特開平5-93049号公報、特開平7-265065号公報；以上、特許文献5～6)。

【0013】

(c) と4-ヒドロキシ-n-酪酸(以下4HB)を含むもの

また、コマモナス・アシドボランス・IFO 13852株(*Comamonas acidovorans* IFO13852)が、3HBと4HBとをモノマーユニットに持つPHAを生産することが開示されている(特開平9-191893号公報；特許文献7)。

【0014】

しかしながら、これらの3HBあるいは/及び3HV等の共重合体である直鎖状脂肪族ポリエステルは、融点と熱分解温度が接近しているため熱分解しやすい傾向にあり押出し成形加工性が悪い。また、該直鎖状脂肪族ポリエステルは、結晶性が高いので脆く、伸び等が小さくなり、機械的特性が低下する傾向がある。そのため、これ単独では成形品の材料には好ましくない。

【0015】

また、近年、炭素数が3から12程度までの中鎖長(medium-chain-length)の3-ヒドロキシアルカン酸ユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート(以下、mcl-PHAと略す場合がある)についての研究が精力的に行われている。

【0016】

(d)例えば、特許第2642937号公報(特許文献8)では、シュードモナス・オレオボランス・ATCC 29347株(*Pseudomonas oleovorans* ATCC 29347)に非環状脂肪族炭化水素を与えることにより、炭素数が6～12までの3-ヒドロキシアルカン酸のモノマーユニットを有するPHAが生産されることが開示されている。

【0017】

(e)また、Appl. Environ. Microbiol. ,58(2),746(1992)(非特許文献2)には、シュードモナス・レジノボランス(*Pseudomonas resinovorans*)が、オクタン酸を単一炭素源として、3-ヒドロキシ-n-酪酸, 3-ヒドロキシヘキサン酸, 3-ヒドロキシオクタン酸, 3-ヒドロキシデカン酸をモノマーユニットとするPHAを生産し、また、ヘキサン酸を単一炭素源として、3-ヒドロキシ-n-酪酸, 3-ヒドロキシヘキサン酸, 3-ヒドロキシオクタン酸, 3-ヒドロキシデカン酸をユニットとするPHAを生産することが報告されている。

【0018】

(f)Int. J. Biol. Macromol. ,16(3),119(1994)(非特許文献3)には、シュードモナス sp. 61-3 株(*Pseudomonas* sp. strain 61-3)が、グルコン酸ナトリウムを単一炭素源として、3-ヒドロキシ-n-酪酸, 3-ヒドロキシヘキサン酸, 3-ヒドロキシオクタン酸, 3-ヒドロキシデカン酸, 3-ヒドロキシドデカン酸といった3-ヒドロキシアルカン酸、および、3-ヒドロキシ-5-cis-デセン酸, 3-ヒドロキシ-5-cis-ドデセン酸といった3-ヒドロキシアルケン酸をユニットとするPHAを生産することが報告されている。

【0019】

しかしながら、これらのmcl-PHAは、融点が低く、50℃を超えるとべたつき、軟化がひどくなり、それ単体での成形品は実用性が低いものである。

【0020】

ところで、上記のPHAはいずれも微生物による炭化水素等の β 酸化や糖からの脂肪酸合成により合成された、側鎖にアルキル基のみを有するモノマーユニットからなるPHA(以下、usual-PHAと略す場合がある)、あるいはそれに準じるもの(例えば他に末端部以外に二重結合をもつアルケニル基を側鎖にもつもの)である。これらは、プラスチックとしての幅広い応用を考えた場合、物性的に未だ十分であるとは言えないのが現状である。

【0021】

[2]PHAの利用範囲をさらに拡大していくためには、物性の改良をより幅広く検討していくことが重要であり、そのためにはさらに多様な構造のモノマーユニットを含むPHAの開発、探索が必須である。一方、置換基を側鎖に導入した

タイプのPHA「unusual PHA」は、導入した置換基を所望とする特性等に応じて選択することで、導入した置換基の特性等に起因する、極めて有用な機能や特性を具備した「機能性ポリマー」としての展開も期待できる。すなわち、そのような機能性と生分解性とを両立可能であるような優れたPHAの開発、探索もまた重要な課題である。置換基の例としては、芳香環を含むもの(フェニル基、フェノキシ基、など)や、エステル基、末端部に二重結合を持つ不飽和基(アルケニル基、アルカジエニル基)特にアリル基、シアノ基、ハロゲン化炭化水素、エポキシドなどが挙げられる。これらの中でも、特に、芳香環を有するPHAの研究が盛んになされている。

【0022】

(a) フェニル基もしくはその部分置換体を含むもの

Macromol. Chem., 191, 1957-1965(1990)、Macromolecules, 24, 5256-5260(1991)、Chirality, 3, 492-494(1991) (以上、非特許文献4～6)には、5-フェニル吉草酸を基質として、シュードモナス・オレオボランス(*Pseudomonas oleovorans*)が3-ヒドロキシ-5-フェニル吉草酸をユニットとして含むPHAを生産することが報告されている。

【0023】

Macromolecules, 29, 1762-1766(1996) (非特許文献7)には、5-(4'-トリル)吉草酸を基質として、シュードモナス・オレオボランスが3-ヒドロキシ-5-(4'-トリル)吉草酸をユニットとして含むPHAを生産することが報告されている。

【0024】

Macromolecules, 32, 2889-2895(1999) (非特許文献8)には、5-(2', 4'-ジニトロフェニル)吉草酸を基質として、シュードモナス・オレオボランスが3-ヒドロキシ-5-(2', 4'-ジニトロフェニル)吉草酸及び3-ヒドロキシ-5-(4'-ニトロフェニル)吉草酸をユニットとして含むPHAを生産することが報告されている。

【0025】

(b) フェノキシ基もしくはその部分置換体を含むもの

Macromol. Chem. Phys., 195, 1665-1672(1994) (非特許文献 9) には、11-フェノキシウンデカン酸を基質として、シュードモナス・オレオボランスが 3-ヒドロキシ-5-フェノキシ吉草酸と 3-ヒドロキシ-9-フェノキシノナン酸の PHA コポリマーを生産することが報告されている。

【0026】

Macromolecules, 29, 3432-3435(1996) (非特許文献 10) には、シュードモナス・オレオボランスが、6-フェノキシヘキサン酸から 3-ヒドロキシ-4-フェノキシ酪酸ユニット及び 3-ヒドロキシ-6-フェノキシヘキサン酸ユニットを含む PHA を、8-フェノキシオクタン酸から 3-ヒドロキシ-4-フェノキシ酪酸ユニット、3-ヒドロキシ-6-フェノキシヘキサン酸ユニットおよび 3-ヒドロキシ-8-フェノキシオクタン酸ユニットを含む PHA を、11-フェノキシウンデカン酸から 3-ヒドロキシ-5-フェノキシ吉草酸ユニットおよび 3-ヒドロキシ-7-フェノキシヘプタン酸ユニットを含む PHA を生産することが報告されている。

【0027】

特許第 2989175 号公報 (特許文献 9) には、3-ヒドロキシ、5-(モノフルオロフェノキシ)ペンタノエート (3H5(MFP)P) ユニットあるいは 3-ヒドロキシ、5-(ジフルオロフェノキシ)ペンタノエート (3H5(DFP)P) ユニットからなるホモポリマー、少なくとも 3H5(MFP)P ユニットあるいは 3H5(DFP)P ユニットの含有するコポリマー；これらのポリマーを合成するシュードモナス・プチダ；シュードモナス属を用いた前記のポリマーの製造法に関する発明が開示されており、その効果として、置換基をもつ長鎖脂肪酸を資化して、側鎖末端が 1 から 2 個のフッ素原子が置換したフェノキシ基をもつポリマーを合成することができ、融点が高く良い加工性を保持しながら、立体規則性、撥水性を与えることができるとしている。

【0028】

この様なフッ素基置換体以外に、シアノ基やニトロ基の置換体の研究もなされている。

【0029】

Can. J. Microbiol., 41, 32-43(1995) 及び Polymer International, 39, 20

5-213(1996)(以上、非特許文献11~12)には、シュードモナス・オレオボランス ATCC 29347株及びシュードモナス・プチダ(*Pseudomonas putida*) K T 244 2株を用いて、オクタン酸とp-シアノフェノキシヘキサン酸或いはp-ニトロフェノキシヘキサン酸を基質として、3-ヒドロキシ-p-シアノフェノキシヘキサン酸或いは3-ヒドロキシ-p-ニトロフェノキシヘキサン酸をモノマーユニットとして含むPHAの生産が報告されている。

【0030】

これらの報告は側鎖がアルキル基である一般的なPHAとは異なり、いずれもPHAの側鎖に芳香環を有しており、それに由来する物性を有するポリマーを得る上で有益である。

【0031】

(c)また、シクロヘキシル基を有するunusual-PHAの例としては、*Macromolecules*, 30, 1611-1615(1997)(非特許文献13)に、シュードモナス・オレオボランスが、シクロヘキシル酪酸またはシクロヘキシル吉草酸から該PHAを生産するとの報告がある。

【0032】

[3]また新たなカテゴリーとして、単に物性の変化に留まらず、側鎖に適当な官能基を有するPHAを生産し、その官能基を利用して新たな機能を生み出そうとする研究も行なわれている。

【0033】

Polymer, 41, 1703-1709(2000)(非特許文献14)には、10-ウンデセン酸を基質として、側鎖末端に不飽和結合を有する3-ヒドロキシアルケン酸をモノマーユニットとして含むPHAを生産した後、過マンガン酸カリウムを用いた酸化反応により合成した側鎖末端にジオールを有する3-ヒドロキシアルカン酸がメタノール、アセトン-水(80/20, v/v)混合溶媒、ジメチルスルホキシド等の極性溶媒に可溶化し、クロロホルム、テトラヒドロフラン、アセトン等の非極性溶媒に不溶化するという溶媒への溶解性が変化したことが報告されている。

【0034】

Macromolecular chemistry, 4, 289-293(2001)(非特許文献15)には、10-ウ

ンデセン酸を基質として、3-ヒドロキシ-10-ウンデセン酸をモノマーユニットとして含むPHAを生産した後、過マンガン酸カリウムを用いた酸化開裂反応により合成した3-ヒドロキシ-9-カルボキシノナン酸をモノマーユニットとして含むPHAについて、その分解速度の向上が認められたことが報告されている。

【0035】

しかしながら、上記の報告では、側鎖末端にカルボキシル基を有するモノマーユニットと側鎖に直鎖アルキル基を有するモノマーユニットとからなるPHA (usual PHA) との共重合体とのものであった。そのため、このポリマーは、ガラス転移温度が低い等の問題点があった。

【0036】

一方、側鎖に芳香環を有するポリマーは、熱的安定性を有しており、カルボキシフェニルユニットを有するポリマーも同様に、高い熱的安定性を期待することができるだけでなく、様々な応用に耐え得る活性基であるカルボキシル基を有しており、機能材料としての応用を考える上で、非常に有用であると考えられる。

【0037】

(生分解樹脂のトナーへの応用)

電子写真の分野においても、環境を汚染することなく廃棄し得るトナーを実現する方法として、バインダー樹脂に生分解性樹脂を用いる方法が提案されている。

【0038】

例えば、特開平6-289644号公報(特許文献10)には、少なくともバインダー樹脂が、植物系ワックスと、生分解性樹脂(例えば、微生物生産のポリエステル、植物-または動物-由来の天然高分子材料等)とを含有し、前記植物系ワックスが、前記バインダー樹脂中に5~50 質量%の量で添加されていることを特徴とする、特に熱ロール定着用の電子写真用トナーが開示されている。

【0039】

また、特開平8-262796号公報(特許文献11)には、バインダー樹脂及び着色剤を含む電子写真用トナーであって、前記バインダー樹脂が生分解性樹脂(例えば、脂肪族ポリエステル樹脂等)よりなり、そして前記着色剤が非水溶性色素より

なることを特徴とする電子写真用トナーが開示されている。

【0040】

さらに、USP 5004664(特許文献12)には生分解性樹脂、特にはポリヒドロキシ酪酸、ポリヒドロキシ吉草酸、これらの共重合体あるいはブレンド体をその組成物としてなるトナーが開示されている。

【0041】

これらの技術においては、バインダー樹脂が生分解性であるため、埋没による場合、土中でトナーは確かに分解され得るが、トナーの耐久性が低い、さらには吸湿性が大きいとため帯電が安定しないなど、バインダー樹脂としての本質的な機能において課題があった。例えばPHBは、融点180℃、結晶化度50～70%、ヤング率3.5GPa、破壊伸び5%の性質をもった硬くて脆い材料であって、トナーのバインダー樹脂として用いるには、実用上、不十分である。

【0042】

また、生分解性を有するとともに、アルカリ加水分解において効率よく分解され、そのため紙のリサイクルにも有用であるとして、ポリ乳酸系脂肪族ポリエステルを主成分とするトナーが提案されている。例えば特開平7-120975号公報(特許文献13)には乳酸ホモポリマーをトナー化する方法が提案されており、その代表例として開環重合法により得られたポリ乳酸があげられている。

【0043】

開環重合法では、乳酸をいったん脱水反応によりオリゴマー化し、これを解重合することにより環状二量体のラクチドへと導き、さらにこれを開環重合するという手法がとられている。このような煩雑な工程をたどるため、得られたポリ乳酸をトナー用樹脂として使用するには非常に高価なものとなる。

【0044】

また、その開環重合がカチオン開環重合であることから、使用する溶媒の無水化、重合停止剤となるイオン種の除去等が必要で、製造効率が悪い上に、ポリエステル製造時に使用可能なモノマー種は環状エステルに限定されるため、トナー用樹脂として必要な物性を制御することは容易では無く、また分解性と物性のバランスを制御するために種々のモノマーとの共重合を行なうことも困難である。

この点で、安価かつ容易にその物性を制御し得るような分解性ポリエステルが求められている。また、ポリ乳酸をそのままトナー化した場合、トナーの保存性、耐オフセット性にも課題があり、未だ実用化には到っていない。

【0045】

さらに、特開平9-274335号公報(特許文献14)には、乳酸及び3官能以上のオキシカルボン酸を含有する組成物を脱水重縮合して得られたポリエステル樹脂及び着色剤を含有することを特徴とする静電荷像現像用トナーが開示されている。しかしながら、乳酸のアルコール基とオキシカルボン酸中のカルボン酸基との脱水重縮合反応を通じてポリエステル樹脂を形成しているため、得られる樹脂の分子量が大きくなりやすく、したがって、生分解性が低下するものと考察される。また、特開平7-120975号公報と同様に、トナーの保存性、耐オフセット性に課題がある。

【0046】

さらに、特開平9-281746号公報(特許文献15)には、ポリ乳酸を3官能以上の多価イソシアナートにより架橋して得られるウレタン化ポリエステル樹脂及び着色剤を含有することを特徴とする静電荷像現像用トナーが開示されているが、やはり生分解性の度合いやトナーの保存性、耐オフセット性に同様の課題がある。

【0047】

また、代表的なヒドロキシカルボン酸の単独重合体であるポリカプロラク톤は、低い融点及び低いガラス転移点を持ち、各種の樹脂との相溶性に優れているものの、融点が60℃と低いため単独ではバインダー樹脂として適さない。また、ポリ乳酸は、高いガラス転移点(60℃)を持ち、結晶性のものは、高い融点(180℃付近)を有する熱可塑性高分子であるが、上に記したようにバインダー樹脂としては未だ実用化されていない。さらに、従来の分解性ポリエステルからなるトナーは一般的にその粉碎性が悪く、粒径10 μ m程度のトナーの90%を占めるバインダー樹脂として使用することは困難である等、トナーのバインダー樹脂としての実用化を考えた場合、その物性の改善が強く望まれていた。

【0048】

以上説明した電子写真用トナーのいずれについても、そのバインダー樹脂とし

て生分解性樹脂を使用しており、環境の保全等に寄与する効果があると理解される。

【 0 0 4 9 】

(その他の先行技術文献について)

なお、本願発明では特開2001-288256号公報(特許文献16)および特開2002-80571号公報(特許文献17)に記載の微生物が用いられる。また、非特許文献16における培地の記載も援用できる。

【 0 0 5 0 】

【特許文献 1】 特開平 5 -7492号公報

【特許文献 2】 特公平 6 -15604号公報

【特許文献 3】 特公平 7 -14352号公報

【特許文献 4】 特公平 8 -19227号公報

【特許文献 5】 特開平 5 -93049号公報

【特許文献 6】 特開平 7 -265065号公報

【特許文献 7】 特開平 9 -191893号公報

【特許文献 8】 特許第2642937号公報

【特許文献 9】 特許第2989175号公報

【特許文献 1 0】 特開平 6 -289644号公報

【特許文献 1 1】 特開平 8 -262796号公報

【特許文献 1 2】 米国特許第5004664号公報

【特許文献 1 3】 特開平 7 -120975号公報

【特許文献 1 4】 特開平 9 -274335号公報

【特許文献 1 5】 特開平 9 -281746号公報

【特許文献 1 6】 特開2001-288256号公報

【特許文献 1 7】 特開2002-80571号公報

【非特許文献 1】 「生分解性プラスチックハンドブック」、生分解性プラスチック研究会編、(株)エヌ・ティー・エス発行、P 178-197、1995

【非特許文献 2】 Appl. Environ. Microbiol, 58(2), 746(1992)

【非特許文献 3】 Int. J. Biol. Macromol. , 16(3), 119(1994)

- 【非特許文献 4】 Macromol. Chem., 191, 1957-1965(1990)
- 【非特許文献 5】 Macromolecules, 24, 5256-5260(1991)
- 【非特許文献 6】 Chirality, 3, 492-494(1991)
- 【非特許文献 7】 Macromolecules, 29, 1762-1766(1996)
- 【非特許文献 8】 Macromolecules, 32, 2889-2895(1999)
- 【非特許文献 9】 Macromol. Chem. Phys., 195, 1665-1672(1994)
- 【非特許文献 10】 Macromolecules, 29, 3432-3435(1996)
- 【非特許文献 11】 Can. J. Microbiol., 41, 32-43(1995)
- 【非特許文献 12】 Polymer International, 39, 205-213(1996)
- 【非特許文献 13】 Macromolecules, 30, 1611-1615(1997)
- 【非特許文献 14】 Polymer, 41, 1703-1709(2000)
- 【非特許文献 15】 Macromolecular chemistry, 4, 289-293(2001)
- 【非特許文献 16】 J. Biol. Chem., 218, 97-106(1956)

【0051】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記課題を解決するものであり、生分解可能で自然環境の保全等への寄与がより高く、また、従来実施されているアルカリを使用した脱墨プロセスでの脱墨を容易とすることで使用済み複写紙の再利用を促進し、かつトナーとしての諸特性、例えばキャリアスペント、カブリ、帯電安定性および耐久性、保存安定性、粉碎性、コスト等、を満足し得るバインダー樹脂および該バインダー樹脂を含んでなる静電荷像現像用トナー、さらには該トナーを使用する画像形成方法ならびに画像形成装置を提供することをその目的とする。

【0052】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、前記課題を解決可能な優れた特性を有するバインダー樹脂を開発すべく鋭意検討した結果、本発明を完成した。

【0053】

すなわち、本発明の概要は、以下の通りである。

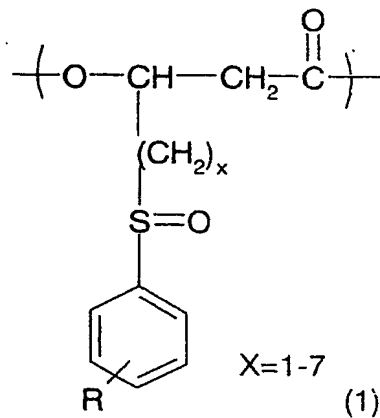
【0054】

[1] 樹脂系粉粒体を形成するバインダー樹脂において、

少なくとも、化学式(1)に示す3-ヒドロキシ-(置換フェニルスルフィニル)アルカン酸ユニット、あるいは、化学式(2)に示す3-ヒドロキシ-(置換フェニルスルホニル)アルカン酸ユニットのうち、少なくとも1種類のユニットをポリマー分子中に含むポリヒドロキシアルカノエートを含有してなることを特徴とするバインダー樹脂。

【0055】

【化3】

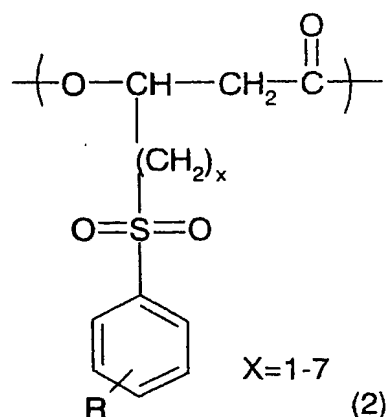


【0056】

(式中、Rは芳香環への置換基を示し、RはH原子、ハロゲン原子、CN基、NO₂基、COOR'、SO₂R''(R':H、Na、K、CH₃、およびC₂H₅のいずれかを表し、R'':OH、ONa、OK、ハロゲン原子、OCH₃、およびOC₂H₅のいずれかを表す)、CH₃基、C₂H₅基、C₃H₇基、(CH₃)₂-CH基または(CH₃)₃-C基であり、複数のユニットが存在する場合、ユニット毎に独立して上記の意味を表し、また、xは、1～7から選ばれた整数であり、ユニット毎に違う値をとり得る。)

【0057】

【化4】



【0058】

(式中、Rは芳香環への置換基を示し、RはH原子、ハロゲン原子、CN基、NO₂基、COOR'、SO₂R''(R':H、Na、K、CH₃、およびC₂H₅のいずれかを表し、R'':OH、ONa、OK、ハロゲン原子、OCH₃、およびOC₂H₅のいずれかを表す)、CH₃基、C₂H₅基、C₃H₇基、(CH₃)₂-CH基または(CH₃)₃-C基であり、複数のユニットが存在する場合、ユニット毎に独立して上記の意味を表し、また、xは、1～7から選ばれた整数であり、ユニット毎に違う値をとり得る。)

[2] 前記バインダー樹脂が、前記ポリヒドロキシアлкаノエートに加えて熱可塑性樹脂をさらに含んでなり、含有重量において前記ポリヒドロキシアлкаノエートが前記熱可塑性樹脂よりも多く含有されてなる前記[1]に記載のバインダー樹脂。

【0059】

[3] 前記熱可塑性樹脂が、ポリカプロラク톤あるいはポリ乳酸から選ばれる1つ以上である前記[2]に記載のバインダー樹脂。

【0060】

[4] 前記バインダー樹脂の数平均分子量が2,000以上、300,000以下である前記[1]～[3]の何れかに記載のバインダー樹脂。

【0061】

[5] 前記バインダー樹脂のガラス転位点が30～80℃であり、軟化点が60～17

0℃である前記[1]～[4]の何れかに記載のバインダー樹脂。

【0062】

[6] 前記樹脂系粉粒体が静電荷像現像トナーである前記[1]～[5]の何れかに記載のバインダー樹脂。

【0063】

[7] 静電荷像現像トナーにおいて、
前記[1]～[6]の何れかで示されるバインダー樹脂を含有することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【0064】

[8] 外部より帯電部材に電圧を印加して静電潜像担持体に帯電を行う工程と、帯電された静電潜像担持体に静電荷像を形成する工程と、該静電荷像を静電荷像現像トナーにより現像してトナー像を静電潜像担持体上に形成する現像工程と、静電潜像担持体上のトナー像を被記録材へ転写する転写工程と、被記録材上のトナー像を加熱定着する定着工程とを少なくとも有する画像形成方法において、
前記[7]に記載の静電荷像現像トナーを使用することを特徴とする画像形成方法。

【0065】

[9] 外部より帯電部材に電圧を印加して静電潜像担持体に帯電を行う工程と、帯電された静電潜像担持体に静電荷像を形成する工程と、該静電荷像を静電荷像現像トナーにより現像してトナー像を静電潜像担持体上に形成する現像工程と、静電潜像担持体上のトナー像を中間の転写体に転写する第1の転写工程と、該中間の転写体上のトナー像を被記録材に転写する第2の転写工程と、被記録材上のトナー像を加熱定着する定着工程とを少なくとも有する画像形成方法において、

前記[7]に記載の静電荷像現像トナーを使用することを特徴とする請求項8記載の画像形成方法。

【0066】

[10] 外部より帯電部材に電圧を印加して静電潜像担持体に帯電を行う手段と、帯電された静電潜像担持体に静電荷像を形成する手段と、該静電荷像を静電荷

像現像トナーにより現像してトナー像を静電潜像担持体上に形成する現像手段と、静電潜像担持体上のトナー像を被記録材へ転写する転写手段と、被記録材上のトナー像を加熱定着する定着手段とを少なくとも有する画像形成装置において、前記[7]に記載の静電荷像現像トナーを使用することを特徴とする画像形成装置。

【0067】

[11] 外部より帯電部材に電圧を印加して静電潜像担持体に帯電を行う手段と、帯電された静電潜像担持体に静電荷像を形成する手段と、該静電荷像を静電荷像現像トナーにより現像してトナー像を静電潜像担持体上に形成する現像手段と、静電潜像担持体上のトナー像を中間の転写体に転写する第1の転写手段と、該中間の転写体上のトナー像を被記録材に転写する第2の転写手段と、被記録材上のトナー像を加熱定着する定着手段とを少なくとも有する画像形成装置において、

前記[7]に記載の静電荷像現像トナーを使用することを特徴とする請求項10記載の画像形成装置。

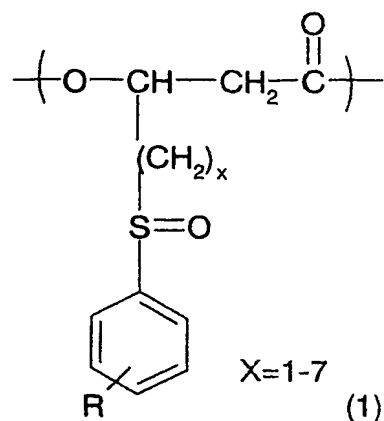
【0068】

【発明の実施の形態】

以下に、好ましい実施の形態を挙げて、本発明をさらに詳細に説明する。本発明者らは上記目的を達成すべく鋭意検討を行った結果、化学式(1)に示す3-ヒドロキシ-(置換フェニルスルフィニル)アルカン酸ユニット、あるいは、化学式(2)に示す3-ヒドロキシ-(置換フェニルスルホニル)アルカン酸ユニットのうち、少なくとも1種類のユニットを有するポリヒドロキシアлкаノエートを含有してなるバインダー樹脂が、バインダー樹脂としてきわめて優れた特性を有し、かつ、人体や環境に対する安全性が高いことを見出し、さらには、該バインダー樹脂を主成分とする静電荷像現像用トナーおよび該静電荷像現像用トナーを一定の現像システムを有する画像形成装置に使用した場合に著しい効果があることを見出して本発明を完成した。

【0069】

【化5】

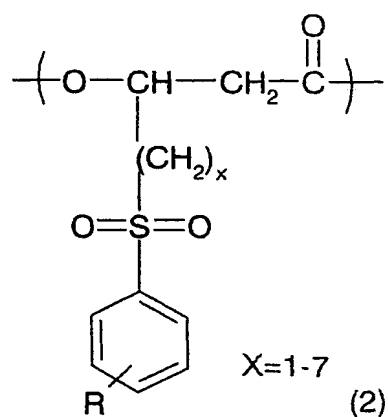


【0070】

(式中、Rは芳香環への置換基を示し、RはH原子、ハロゲン原子、CN基、NO₂基、COOR'、SO₂R''(R':H、Na、K、CH₃、およびC₂H₅のいずれかを表し、R'':OH、ONa、OK、ハロゲン原子、OCH₃、およびOC₂H₅のいずれかを表す)、CH₃基、C₂H₅基、C₃H₇基、(CH₃)₂-CH基または(CH₃)₃-C基であり、複数のユニットが存在する場合、ユニット毎に独立して上記の意味を表し、また、xは、1～7から選ばれた整数であり、ユニット毎に違う値をとり得る。)

【0071】

【化6】



【0072】

(式中、Rは芳香環への置換基を示し、RはH原子、ハロゲン原子、CN基、N

O_2 基、 COOR' 、 $\text{SO}_2\text{R}''$ ($\text{R}': \text{H}$ 、 Na 、 K 、 CH_3 、および C_2H_5 のいずれかを表し、 $\text{R}'': \text{OH}$ 、 ONa 、 OK 、ハロゲン原子、 OCH_3 、および OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$ 基または $(\text{CH}_3)_3\text{-C}$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、ユニット毎に独立して上記の意味を表し、また、 x は、1～7から選ばれた整数であり、ユニット毎に違う値をとり得る。)

即ち、本発明は、上の式(1)あるいは式(2)で表されるユニットの少なくとも1種類のユニットを有するPHAを含有してなるバインダー樹脂であり、さらには該バインダー樹脂を含有してなる静電荷像現像用トナーである。さらには上記の静電荷像現像用トナーを、外部より帯電部材に電圧を印加して、静電潜像担持体を均一に帯電させる帯電工程と、静電潜像担持体上にトナー像を形成する現像工程と、静電潜像担持体上のトナー像を中間の転写体を介して、または、介さずに被転写材へ転写する転写工程と、被転写材上のトナー像を熱によって定着する加熱定着工程とを有する画像形成方法ならびに画像形成装置である。

【0073】

また、本発明のバインダー樹脂は、他の熱可塑性樹脂、特にポリカプロラクトンあるいはポリ乳酸等の生分解性樹脂をさらに含んでなるバインダー樹脂であっても良い。PHAは、数平均分子量が30万程度以下ではポリカプロラクトンあるいはポリ乳酸のそれぞれとの相溶性が良く、無色透明な熔融ポリマーブレンド体を得られるので好ましい。他方、この数平均分子量が50万以上のように比較的大きい場合には、相溶性がそう大きくなり、得られる熔融ポリマーブレンド体の色相もよくない。しかし、この場合でも、たとえば、高剪断力下での混合によりその分子量を30万以下までに低下させることにより、相溶性は向上し、無色透明な熔融ポリマーブレンド体を得られる。

【0074】

また、本発明のバインダー樹脂の数平均分子量は2,000以上、300,000以下であることが好ましく、さらには、本発明のバインダー樹脂のガラス転位点は30～80℃、軟化点は60～170℃であることがバインダー樹脂としての機能発現のためには好ましい。

【0075】

ここで、PHAは生分解性樹脂としての基本骨格を有しており、それゆえ、従来のプラスチックと同様、熔融加工等により各種製品の生産に利用することができるとともに、石油由来の合成高分子とは異なり、生物により容易に分解され、自然界の物質循環に取り込まれるという際立った特性を有している。そのため、燃焼処理を行う必要もなく、大気汚染や地球温暖化を防止するという観点でも有効な材料であり、環境保全を可能とするプラスチックとして利用することができる。

【0076】

また、PHAは、アルカリ性水の存在により容易に加水分解される。このため、コピーされた紙からカーボンプラック等の色素を含むトナーを効率的に除去できるという利点がある。

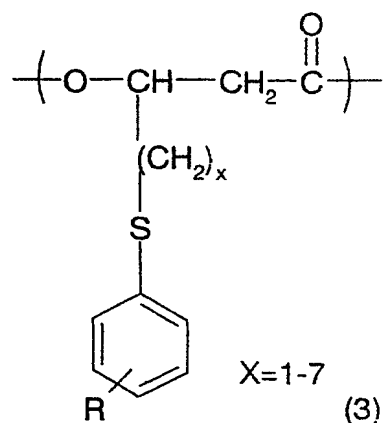
【0077】

<PHA>

本発明の静電荷像現像用トナーに使用するバインダー樹脂として好適な、式(1)あるいは式(2)で表されるPHAについて具体的に説明する。本発明において使用するPHAは、3-ヒドロキシアルカノエートをモノマー単位とするポリエステル樹脂であって、3-ヒドロキシ-(置換フェニルスルフィニル)アルカン酸ユニット、あるいは、3-ヒドロキシ-(置換フェニルスルホニル)アルカン酸ユニットのうち、少なくとも1種類のユニットを少なくとも含むものである。その合成は、例えば、後述するPHA生産能を有する微生物を用いて、本発明のPHAの原料となる化学式(3)に示す3-ヒドロキシ-(置換フェニルスルファニル)アルカン酸ユニットを含むPHAを生合成の後、酸化剤による酸化反応により行われる。

【0078】

【化7】



【0079】

(式中、Rは芳香環への置換基を示し、RはH原子、ハロゲン原子、CN基、NO₂基、COOR'、SO₂R"(R':H、Na、K、CH₃、およびC₂H₅のいずれかを表し、R":OH、ONa、OK、ハロゲン原子、OCH₃、およびOC₂H₅のいずれかを表す)、CH₃基、C₂H₅基、C₃H₇基、(CH₃)₂-CH基または(CH₃)₃-C基であり、複数のユニットが存在する場合、ユニット毎に独立して上記の意味を表し、また、xは、1～7から選ばれた整数であり、ユニット毎に違う値をとり得る。)

ここで、本発明のPHAを微生物を用いて生産する場合、前記の3-ヒドロキシ-(置換フェニルスルフィニル)アルカン酸ユニット、あるいは、3-ヒドロキシ-(置換フェニルスルホニル)アルカン酸ユニット以外のモノマーユニットを含み得るが、必要とするポリマーの機能性、物性などを考慮の上、設計すると良い。このようなモノマーユニットとして、具体的には、本発明のPHAの原料となる3-ヒドロキシ-(置換フェニルスルファニル)アルカン酸ユニット、その他、3-ヒドロキシヘキサン酸ユニット、3-ヒドロキシヘプタン酸ユニット、3-ヒドロキシオクタン酸ユニット、3-ヒドロキシノナン酸ユニット、3-ヒドロキシデカン酸ユニット、3-ヒドロキシドデカン酸ユニット、3-ヒドロキシテトラ酸ユニット等の、mcl-PHAを構成する3-ヒドロキシアルカン酸ユニット、また、3-ヒドロキシフェニル吉草酸ユニット、3-ヒドロキシフェノキシ吉草酸ユニット等の芳香環を有する3-ヒドロキシアルカン酸ユニットを例示することができる。また

、PHAがこれらモノマーユニットを複数含むことも可能であり、各モノマーユニットや含まれる官能基の特性を利用したPHAの物性制御や複数の機能の付与、官能基間の相互作用を利用した新たな機能の発現等が可能となる。

【0080】

一般には前記の3-ヒドロキシ-(置換フェニルスルフィニル)アルカン酸ユニット、あるいは、3-ヒドロキシ-(置換フェニルスルホニル)アルカン酸ユニットのうち、少なくとも1種類のユニットを含むことで本発明の目的を十分に達成することが期待できるが、微妙な機能性、物性の制御を望む場合、より多くの種類のモノマーユニットで構成することも可能である。

【0081】

また、該微生物を用いて、適切な条件を整えれば、3-ヒドロキシ-(置換フェニルスルフィニル)アルカン酸ユニット、あるいは、3-ヒドロキシ-(置換フェニルスルホニル)アルカン酸ユニットのうち少なくとも1種類のユニットと他の3-ヒドロキシアルカン酸ユニットを含むような共重合体を合成することも可能である。PHAの分子量は、数平均分子量で1000から1000万程度とするのが望ましい。ここで、このような化合物を微生物を利用して生産した場合、該ポリエステル樹脂はR体のみからなるアイソタクチックなポリマーであるが、物性/機能の両面において本発明の目的を達成しうるならば、特にアイソタクチックなポリマーである必要はなく、アタクチックなポリマーについても利用することが可能である。また、ラクトン化合物を有機金属系触媒(例えば、アルミニウム、亜鉛、スズ等を含む有機触媒)を用いて開環重合を行う化学合成法によりPHAを得ることも可能である。

【0082】

本発明のPHAのガラス転移温度は30～80℃であることが好ましく、特に好ましくは40～80℃、更に好ましくは50～70℃である。30℃より低い値では、ブロッキング性が悪くなり、また80℃以上になると定着性が悪くなる傾向にある。また、本発明におけるPHAの軟化点は、60～170℃が好ましい。特に好ましくは80～140℃である。60℃以下では耐オフセット性の悪化が見られ、170℃以上では定着温度が高くなる傾向にある。

【0083】

これら所望の物性のPHAは、本発明におけるPHAを合成可能な微生物の培養条件等を選択することによって得られる。例えば、培養時間等の制御により、数平均分子量の制御が可能である。また、溶媒抽出、再沈殿などの手段を用いた低分子量成分の除去により、数平均分子量の制御が可能である。ここで、ガラス転移温度、軟化点はPHAの分子量と相関関係を有する。また、PHA中のモノマーユニットの種類/組成比を制御することでガラス転移温度、軟化点を制御することも可能である。

【0084】

本発明のPHAは、数平均分子量 M_w が好ましくは2,000~30万であり、さらに好ましくは2,000~15万、特に好ましくは5,000~10万である。 M_n が、2,000未満ではガラス転移温度が著しく低下し、耐ブロッキング性が悪くなり、また30万を超えると熔融時における粘度が高くなり、低温定着性が悪化する。

【0085】

<PHA生産菌>

本発明の製造方法で用いる前記微生物としては、前記条件を満たす能力を有する微生物であれば如何なる微生物でも良いが、その中でも特にシュードモナス(*Pseudomonas*)属に属する微生物が望ましく、更に詳しくはシュードモナス・チコリアイ(*Pseudomonas cichorii*)、シュードモナス・プチダ(*Pseudomonas putida*)、シュードモナス・フルオレセンス(*Pseudomonas fluorescens*)、シュードモナス・オレオボランス(*Pseudomonas oleovorans*)、シュードモナス・アルギノーサ(*Pseudomonas aeruginosa*)、シュードモナス・スツッツェリ(*Pseudomonas stutzeri*)、シュードモナス・ジェッセニイ(*Pseudomonas jessenii*)等が望ましい。さらに詳しくは、シュードモナス・チコリアイ・YN2株(*Pseudomonas cichorii* YN2; FERM BP-7375)、シュードモナス・チコリアイ H45株(*Pseudomonas cichorii* H45; FERM BP-7374)、シュードモナス・ジェッセニイ P161株(*Pseudomonas jessenii* P161; FERM BP-7376)、シュードモナス・プチダ P91株(*Pseudomonas putida* P91; FERM BP-7373)が挙げられる。これら4種の微生物は独立行政法人 産業技術総合研

究所(旧 通商産業省 工業技術院)生命工学工業技術研究所 特許微生物寄託センターに寄託されており、特許文献16(特開2001-288256号公報)および特許文献17(特開2002-80571号公報)に記載されている微生物である。

【0086】

また、これらシュードモナス属微生物の他に、バークホルデリア属(*Burkholderia* sp.), アエロモナス属(*Aeromonas* sp.), コマモナス属(*Comamonas* sp.)などに属し、mcl-PHAやunusual-PHAを生産することが知られている菌株の多くも本願発明のPHA生合成に応用可能である。

【0087】

<培養>

前記の微生物を、3-ヒドロキシ-(置換フェニルスルファニル)アルカン酸ユニットの導入のための基質となる炭素源、および、3-ヒドロキシ-(置換フェニルスルファニル)アルカン酸ユニット以外の所望のモノマーユニットの導入のための基質となる炭素源、及び、微生物の増殖用炭素源を少なくとも含んだ培地で培養することで、目的とするPHAを生産することができる。このようなPHAは、一般にR体のみから構成される、アイソタクチックなポリマーである。

【0088】

本発明の製造方法において、微生物の培養工程で用いる培地としては、リン酸塩ならびにアンモニウム塩または硝酸塩等の窒素源を含む無機塩培地ならば、いかなる培地を利用することもできるが、微生物にPHAを生産する過程では、培地中の窒素源濃度を調節することで、PHAの生産性を向上せしめることも可能である。

【0089】

また、培地には、微生物の増殖を促す基質として、酵母エキスやポリペプトン、肉エキスといった栄養素を添加することが可能である。すなわち、酵母エキスやポリペプトン、肉エキスといった栄養素の形態で、ペプチド類をエネルギー源、炭素源として、添加することができる。

【0090】

あるいは、培地には、微生物の増殖により消費されるエネルギー源、炭素源と

して、糖類、例えば、グリセロアルデヒド、エリトロース、アラビノース、キシロース、グルコース、ガラクトース、マンノース、フルクトースといったアルドース、グリセロール、エリトリトール、キシリトール等のアルジトール、グルコン酸等のアルドン酸、グルクロン酸、ガラクツロン酸等のウロン酸、マルトース、スクロース、ラクトースといった二糖等を用いることができる。

【0091】

前記糖類に代えて、有機酸またはその塩、より具体的には、TCAサイクルに参与する有機酸、ならびに、TCAサイクルから1段階や2段階の少ない生化学的反応により誘導される有機酸、またはそれらの水溶性の塩を利用することができる。有機酸またはその塩として、例えば、ピルビン酸、オキサロ酢酸、クエン酸、イソクエン酸、ケトグルタル酸、コハク酸、フマル酸、リンゴ酸、乳酸などのヒドロキシカルボン酸やオキソカルボン酸類またはその水溶性の塩を用いることが可能である。あるいは、アミノ酸またはその塩、例えば、アスパラギン酸やグルタミン酸等のアミノ酸またはその塩を用いることが可能である。有機酸またはその塩を添加する際には、ピルビン酸、オキサロ酢酸、クエン酸、イソクエン酸、ケトグルタル酸、コハク酸、フマル酸、リンゴ酸、乳酸、ならびにその塩からなる群から、一種または複数種を選択し、培地に添加し、溶解させることがより好ましい。あるいは、アミノ酸またはその塩を添加する際には、アスパラギン酸、グルタミン酸ならびにそれらの塩からなる群から、一種または複数種を選択し、培地に添加し、溶解させることがより好ましい。その際、必要に応じて、全部または一部を水溶性の塩の形状で添加し、培地のpHに影響を与えず、均一に溶解させることもできる。

【0092】

微生物増殖のための炭素源、ならびに、ポリヒドロキシアлкаノエート生産のため、エネルギー供給源として、培地に添加される上記の共存基質の濃度は、通常、培地あたり0.05%～5%(w/v)の範囲、より好ましくは、0.2%～2%(w/v)の範囲に選択することが望ましい。すなわち、上述する共存基質として利用される、ペプチド類、酵母エキス、有機酸またはその塩、アミノ酸またはその塩、糖類は、一種類または複数種を添加することができ、その際、これらを合計して

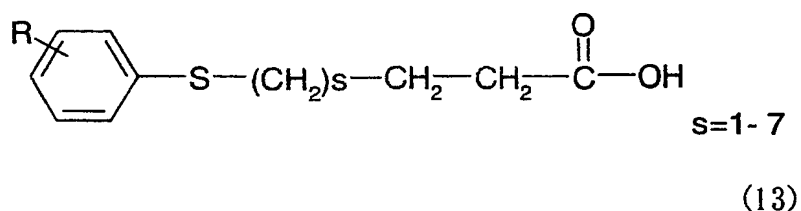
、前記の合計濃度となる範囲で添加することが望ましい。

【0093】

目的とするポリヒドロキシアлкаノエートを生産するための基質としては、使用する微生物により該モノマーユニットに変換され得るものであれば、いずれの炭素源を用いても良いが、好ましくは、化学式(13)で示す ω -(置換フェニルスルファニル)アルカン酸、

【0094】

【化8】



【0095】

代表的には、5-フェニルスルファニル吉草酸などを少なくともその一部として含むものを用いることができる。これら基質の含有比率は、培地あたり0.01%~1%(w/v)の範囲、より好ましくは0.02%~0.2%(w/v)の範囲に選択することが望ましい。

【0096】

本発明の製造方法に利用可能な無機塩培地としては、リン源(例えば、リン酸塩等)、窒素源(例えば、アンモニウム塩、硝酸塩等)等、微生物が増殖し得る成分を含んでいるものであればいかなるものでも良く、例えば無機塩培地としては、MSB培地、E培地(J. Biol. Chem., 218, 97-106(1956):非特許文献16)、M9培地等を挙げることができる。

【0097】

一例として、後に述べる実施例において利用している無機塩培地(M9培地)の組成を以下に示す。

【0098】

(M9培地の組成)

Na_2HPO_4 :6.3

KH_2PO_4 :3.0

NH_4Cl :1.0

NaCl :0.5

(g/L、pH=7.0)

更には、良好な菌体の増殖、それに伴うPHAの生産性の向上を図るためには、前記M9培地などの無機塩培地に対して、必須な微量元素元素などの必須微量元素を適量添加することが必要であり、以下に組成を示す微量成分溶液を0.3%(v/v)程度添加することが極めて有効である。かかる微量成分溶液の添加は、微生物の増殖に際して使用される微量元素などを供給するものである。

【0099】

(微量成分溶液の組成)

ニトリロ 三酢酸:1.5;

MgSO_4 :3.0; MnSO_4 :0.5; NaCl :1.0;

FeSO_4 :0.1; CaCl_2 :0.1; CoCl_2 :0.1;

ZnSO_4 :0.1; CuSO_4 :0.1; $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2$:0.1;

H_3BO_3 :0.1; Na_2MoO_4 :0.1; NiCl_2 :0.1

(g/L)

培養温度は、利用する微生物菌株が良好に増殖可能な温度であれば良く、通常、15℃～37℃の範囲、より好ましくは、20℃～30℃の範囲程度に選択することが適当である。

【0100】

培養は、液体培養、固体培養等該微生物が増殖し、PHAを生産する培養方法ならば、いかなる培養方法でも用いることができる。さらに、バッチ培養、フェドバッチ培養、半連続培養、連続培養等の種類も問わない。液体バッチ培養の形態としては、振とうフラスコ中で、振とうしつつ酸素を供給する方法、ジャーファーメンターによる攪拌通気方式の酸素供給方法がある。

【0101】

微生物にPHAを生産・蓄積せしめる手法としては、上述する、所定の濃度で

基質を添加した、リン酸塩、ならびにアンモニウム塩または硝酸塩等の窒素源を含む無機塩培地において、微生物を培養する、一段階培養法の他に、培養を二段階に分けて行なう二段階培養法を採用することもできる。この二段階培養法では、一次培養として、所定の濃度で基質を添加した、リン酸塩、ならびにアンモニウム塩または硝酸塩等の窒素源を含む無機塩培地において、微生物を一旦十分に増殖させた後、二次培養として、培地に含まれる塩化アンモニウムのような窒素源を制限した上で、所定の濃度で基質を添加した培地に、一次培養で得られた菌体に移し、更に培養して、微生物に P H A を生産・蓄積せしめる。この二段階培養法を採用すると、目的とする P H A の生産性が向上する場合がある。

【0102】

一般に、生産される P H A 型のポリエステルは、側鎖に疎水性の原子団を有するので、水溶性は乏しく、P H A 産生能を有する微生物の菌体内に蓄積されるので、培養により増殖させ、目的の P H A 型のポリエステルを生産・蓄積している菌体を集菌することで、培地と分離が容易になされる。集菌した培養菌体を、洗浄・乾燥した後、目的の P H A 型のポリエステルを回収することができる。

【0103】

< P H A の回収 >

また、ポリヒドロキシアルカノエートは、通常、かかる P H A 産生能を有する微生物の菌体内に蓄積される。この微生物細胞から目的の P H A を回収する方法としては、通常行なわれている方法を適用することができる。例えば、クロロホルム、ジクロロメタン、アセトンなどの有機溶媒による抽出が最も簡便ではある。前記の溶媒以外に、ジオキサン、テトラヒドロフラン、アセトニトリルが用いられる場合もある。また、有機溶媒の使用が望ましくない作業環境中では、溶媒抽出法に代えて、S D S 等の界面活性剤による処理、リゾチーム等の酵素による処理、次亜塩素酸塩、アンモニア、E D T A 等の薬剤による処理、あるいは、超音波破碎法、ホモジナイザー法、圧力破碎法、ビーズ衝撃法、摩碎法、擂潰法、凍結融解法のいずれかの方法を用いて、微生物細胞を物理的に破碎した後、目的とする P H A 以外の菌体成分を除去して、P H A を回収する方法を採用することもできる。

【0104】

＜酸化反応による本発明のPHAの合成＞

化学式(1)に示す3-ヒドロキシ-(置換フェニルスルフィニル)アルカン酸ユニット、あるいは、化学式(2)に示す3-ヒドロキシ-(置換フェニルスルホニル)アルカン酸ユニットのうち、少なくとも1種類のユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートは、この化学式(3)で示される、側鎖末端にフェニルスルファニル基または置換フェニルスルファニル基として、スルファニル基(-S-)を有するユニットの硫黄部分、スルファニル基(-S-)を選択的に酸化することで製造することができ、化学式(1)で示すユニットあるいは化学式(2)で示すユニットの少なくとも1種類を含むポリヒドロキシアルカノエートが得られる。

【0105】

このような酸化処理については、例えば、過酸化化合物を利用することができ、本発明の目的、すなわち、フェニルスルファニル基または置換フェニルスルファニル基として存在するスルファニル基(-S-)の酸化に寄与し得るものであれば、いかなる種類の過酸化化合物をも用いることが可能である。その際、酸化効率、ポリヒドロキシアルカノエート(およびそれを含む共重合体)主鎖骨格への影響、処理の簡便さ等を考慮した場合、特に、過酸化水素、過炭酸ナトリウム、メタクロロ過安息香酸、過蟻酸、過酢酸からなる群から選択される過酸化化合物を用いることが好ましい。

【0106】

まず、その中でも処理方法が容易な過酸化水素を利用する処理について述べる。最も簡便な過酸化水素による処理方法は、前記の培養条件で微生物を培養し、本発明のポリヒドロキシアルカノエートの前駆体である、化学式(3)で示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートを蓄積した微生物細胞をそのまま過酸化水素水に懸濁し、場合によっては一定時間加熱、攪拌して菌体の処理を行った後、不溶成分として、目的とするポリヒドロキシアルカノエートを回収する方法である。過酸化水素の濃度が比較的高い場合、または、反応温度が比較的高い場合には、菌体細胞由来の不溶成分、例えば、細胞膜などは、酸化を受けて、分解・可溶化され、本発明のポリヒドロキシアルカノエートのみが、不溶成分と

してほぼ純粋な形で回収される。一方、温和な条件の場合には、分解・可溶化が十分に果たされず、一部菌体細胞由来の生体細胞を破碎する工程が残留する場合がある。

【0107】

このような温和な条件を利用する際には、予め培養微生物細胞を破碎し、菌体細胞由来の不溶成分を除去して、本発明のポリヒドロキシアルカノエートの前駆体である、化学式(3)で示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートを粗製で回収した後に、過酸化水素水で処理する方法を採用することも可能である。この予め培養微生物細胞を破碎し、中間原料(前駆体)のポリヒドロキシアルカノエートを分離・回収する工程を設ける方法をとると、比較的温和な条件で、過酸化水素水による処理を行う際にも、十分に純度の高いポリヒドロキシアルカノエートが回収される。

【0108】

本発明のポリヒドロキシアルカノエートの製造方法において、前記の生体細胞を破碎する工程では、超音波破碎法、ホモジナイザー法、圧力破碎法、ビーズ衝撃法、摩碎法、搗潰法(ガラス粉末やアルミナ粉末等の助剤を加えて乳鉢中ですり潰す方法)、凍結融解法など、細胞膜の破碎に薬剤を使用しない手段を用いることが好ましい。生体細胞を破碎する工程後、更に、分離した不溶成分の再懸濁液を遠心分離等の方法により固体成分と可溶成分とを分離し、中間原料となるポリヒドロキシアルカノエート成分が含まれている固体成分のみを過酸化水素で処理する。

【0109】

更に、もう一つのポリヒドロキシアルカノエートの分離方法としては、培養工程の後、ポリヒドロキシアルカノエート蓄積微生物細胞から、クロロホルム、ジクロロメタンやアセトンといった蓄積ポリヒドロキシアルカノエートの可溶溶媒によりポリヒドロキシアルカノエートのみを抽出・単離する手段を利用することもできる。抽出・単離した後、得られたポリヒドロキシアルカノエートのみを過酸化水素により処理する方法である。この溶媒抽出を利用する方法においては、微生物細胞から抽出・回収される前駆体ポリヒドロキシアルカノエートは、過酸

化水素処理を行う水系媒体中で塊状になりやすい。前駆体ポリヒドロキシアルカノエートが塊状となった場合、過酸化水素などの過酸化化合物との接触の妨げとなり、場合によっては、この酸化反応の効率を著しく低下させることもあるなど、操作上の困難さ・煩雑さを伴う場合が多い。その観点からは、先に述べた2つの方法は、前駆体ポリヒドロキシアルカノエートは、本来、微生物細胞中に微粒子状で存在しており、その状態のまま、微粒子状の前駆体ポリヒドロキシアルカノエートを水懸濁状態で過酸化水素処理を施すことが可能であることから、操作上もより簡便な方法である。

【0110】

本発明のポリヒドロキシアルカノエートの製造方法で、酸化剤として利用する過酸化水素は、本発明の目的、すなわち、フェニルスルファニル基または置換フェニルスルファニル基として存在するスルファニル基(-S-)の酸化を行える限り、いかなる形態のものをも用いることが可能である。なお、製造工程の制御という観点からは、その濃度などが、安定した性状の過酸化水素の溶液、例えば、過酸化水素水など、水系溶媒中に溶解したものをを用いることが望ましい。一例として、工業的に多量に安定生産可能な、JIS K-8230 に則った過酸化水素水は推奨されるべきものであり、例えば、三菱瓦斯化学(株)製 過酸化水素水(31%過酸化水素含有)は、本発明の方法において、好適な過酸化水素の溶液である。

【0111】

本発明のポリヒドロキシアルカノエートの製造方法において、この過酸化水素を用いる酸化処理の条件は、処理されるポリヒドロキシアルカノエートの状態(菌体成分の有無、塊状か微粒子状か等)により異なるが、概ね以下の範囲に選択することが好ましい。一般に、菌体成分の残存量が少ない場合、また、前駆体ポリヒドロキシアルカノエート形状が微粒子状である場合には、不要な菌体成分の酸化・可溶化が容易に行え、あるいは、微粒子状のポリヒドロキシアルカノエート自体では、より速やかな処理がなされるので、温和な条件を用いることができる。前記、JIS K-8230規格品の過酸化水素水(31%過酸化水素含有)を利用する際、その希釈条件(濃度)、使用量、処理温度、時間などは、下記する範囲に選択することができる。

【0112】

処理液中の過酸化水素濃度:反応温度にもよるが、8%(約4倍希釈)~31%(原液)、より好ましい濃度範囲としては、16%(約2倍希釈)~31%(原液)反応量:前駆体ポリヒドロキシアルカノエート中に含まれる化学式(3)のユニットの比率にも依存するものの、処理前ポリヒドロキシアルカノエート1gに対して、原液過酸化水素水(31%過酸化水素含有)換算で30ml~500ml、より好ましい反応量は、100ml~300mlの範囲である。反応温度:処理液中の濃度にもよるが、30℃~100℃、より好ましい温度としては、80℃~100℃の範囲に選択する。反応時間については、その反応温度にもよるが、10分~180分、より好ましい時間としては、30分~120分の範囲である。

【0113】

前記する条件の範囲で、過酸化水素処理を施すことにより、微生物菌体に蓄積されていた、化学式(3)で示されるユニットを含む前駆体ポリヒドロキシアルカノエートから、化学式(1)ならびに化学式(2)で示されるユニットのうち、少なくとも1種類をポリマー分子中に含むポリヒドロキシアルカノエート、あるいは、化学式(1)ならびに化学式(2)で示されるユニットに加えて、中間原料のポリヒドロキシアルカノエートに由来する化学式(3)で表されるユニットをなお残すポリヒドロキシアルカノエートへと変換できる。その場合、過酸化水素処理の反応条件を選択して、酸化の進行速度、反応量を制御することにより、前記三種の各ユニットの存在比を制御することが可能となる。

【0114】

次に、過酸化化合物として、メタクロロ過安息香酸(MCPBA)を用いる方法について述べる。

【0115】

MCPBAを用いると、フェニルスルファニル基または置換フェニルスルファニル基として存在するスルファニル基(-S-)の酸化は、化学量論的に進行するため、化学式(1)ならびに化学式(2)で示されるユニットの含有比率の制御がし易い。また、その反応条件が温和であるため、ポリヒドロキシアルカノエート主鎖骨格の切断や活性部位の架橋反応等、不要な副次反応が起こり難い。従って、本

発明のポリヒドロキシアルカノエートの製造方法において、高い選択性で目的とするポリヒドロキシアルカノエートを製造する上では、メタクロロ過安息香酸(MCPBA)は、非常に好適な過酸化化合物の一つである。

【0116】

一般的な反応条件として、スルファニル基(-S-)をスルフィニル基(-SO-)まで選択的に酸化するためには、中間原料のポリヒドロキシアルカノエート(前駆体)中のスルファニル基(-S-)を含むユニットモル量、1モルに対して、MCPBAを若干過剰量、具体的には、1.1~1.4モル量の範囲に選択し、クロロホルム中、温度を0℃~30℃の範囲に選択して、反応せしめる。前記の反応条件範囲においては、反応時間を10時間程度とすると、理論値のほぼ90%、20時間程度とすると、理論値のほぼ100%まで、酸化を進行させることができる。

【0117】

また、スルファニル基(-S-)を全てスルホニル基(-SO₂-)まで酸化するためには、中間原料のポリヒドロキシアルカノエート(前駆体)中のスルファニル基(-S-)を含むユニットモル量、1モルに対して、MCPBAを2モルより若干過剰量、具体的には、2.1~2.4モル量の範囲に選択し、前記と同様の溶媒、温度、時間条件を選択して、反応を行えばよい。

【0118】

さらに、過酸化化合物として他の化合物を用いる例として、過マンガン酸塩を用いる方法について述べる。酸化剤として用いる前記過マンガン酸塩としては、過マンガン酸カリウムが一般的である。過マンガン酸塩の使用量は、化学式(3)で示すフェニルスルファニル基を含むユニット1モルに対して、通常1モル当量以上、好ましくは、2~4モル当量使用するのがよい。

【0119】

反応系を酸性条件下にするためには通常、硫酸、塩酸、酢酸、硝酸などの各種の無機酸や有機酸が用いられる。しかしながら、硫酸、硝酸、塩酸などの酸を用いた場合、ポリヒドロキシアルカノエートの主鎖のエステル結合が切断され、分子量低下を引き起こす恐れがある。そのため酢酸を用いることが好ましい。酸の使用量は、化学式(3)で示すフェニルスルファニル基を含むユニット1モルに対

して、通常、0.2～200モル当量、好ましくは0.4～100モル当量の範囲で用いられる。0.2モル当量に満たない場合には低収率となり、200モル当量を越える場合には酸による分解物が副生するため、いずれの場合も好ましくない。また、反応を促進する目的でクラウン-エーテルを用いることができる。この場合、クラウン-エーテルと過マンガン酸塩とは、錯体を形成し、反応活性が増大する効果が得られる。クラウン-エーテルとしては、ジベンゾ-18-クラウン-6-エーテル、ジシクロ-18-クラウン-6-エーテル、18-クラウン-6-エーテルが一般的に用いられる。クラウン-エーテルの使用量は、過マンガン塩 1 モルに対して、通常1.0～2.0モル当量、好ましくは、1.0～1.5モル当量の範囲で用いることが望ましい。

【0120】

また、本発明の酸化反応における溶媒としては、反応に不活性な溶媒であれば特に限定されず、たとえば、水、アセトン；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類；メチルクロリド、ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類等を使用できる。これらの溶媒のなかでも、ポリヒドロキシアルカノエートの溶解性を考慮すれば、メチルクロリド、ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類が好ましい。

【0121】

本発明の前記酸化反応において、化学式(3)で示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートと、過マンガン酸塩及び酸は一括して最初から溶媒とともに仕込んで反応させてもよく、それぞれを連続的若しくは断続的に系内に加えながら反応させてもよい。また、過マンガン酸塩のみを先に溶媒に溶解若しくは懸濁させておき続いて、ポリヒドロキシアルカノエート及び酸を連続的若しくは断続的に系内に加えて反応させてもよく、ポリヒドロキシアルカノエートのみを先に溶媒に溶解若しくは懸濁させておき、続いて過マンガン酸塩及び酸を連続的若しくは断続的に系内に加えて反応させてもよい。さらには、ポリヒドロキシアルカノエート及び酸を先に仕込んでおき続いて過マンガン酸塩を連続的若しくは断続的に系内に加えて反応させてもよく、過マンガン酸塩及び酸を先に仕込んでおき続いてポリヒドロキシアルカノエートを連続的若しくは断続的に系内に加えて反

応させてもよく、ポリヒドロキシアлкаノエート及び過マンガン酸塩を先に仕込んでおき続いて酸を連続的若しくは断続的に系内に加えて反応させてもよい。

【0122】

反応温度は、通常 $-20\sim 40^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0\sim 30^{\circ}\text{C}$ とするのがよい。反応時間は、化学式(3)で示すユニットと過マンガン酸塩の量論比及び反応温度に依存するが、通常2～48時間とするのがよい。

【0123】

化学式(3)で示すフェニルスルファニル基の酸化剤処理により、化学式(3)で示されるユニットを含む前駆体ポリヒドロキシアлкаノエートから、化学式(1)ならびに化学式(2)で示されるユニットのうち、少なくとも1種類をポリマー分子中に含むポリヒドロキシアлкаノエートへの変換が可能である。

【0124】

本発明の方法により製造される、微生物産生のポリヒドロキシアлкаノエートを中間原料とする、ポリヒドロキシアлкаノエートポリマーには、スルフィニル構造($-\text{SO}-$)及びスルホニル構造($-\text{SO}_2-$)のうち、少なくとも一方を有するユニットが、そのポリマー分子中に含まれている。これらの構造は、かかるユニット末端における、分子中の電子の局在化を強力に促し、その電気的な性質は、従来のポリヒドロキシアлкаノエートと比べ著しく異なっている可能性がある。また、このような電子の局在化により、溶媒に対する挙動も、従来のポリヒドロキシアлкаノエートと異なるものとなる。一例を挙げると、ジメチルホルムアミド(DMF)のような極性溶媒にも溶解可能となる。また、熱的特性の制御、特にガラス転移温度の上昇が顕著であり、広範な用途への応用が可能となる。

【0125】

また、本発明においてPHAにさらに加えて用いることが可能である熱可塑性樹脂。例えばポリ乳酸は、市販のもの、例えば、株式会社島津製作所製のラクティ(商品名)などが好適に使用される他、各種重合法により得られたものも使用することができる。

【0126】

<他の構成材料>

以下、本発明の静電荷像現像用トナーを構成するその他の構成材料について説明する。本発明の静電荷像現像用トナーは、上記バインダー樹脂の他に、着色剤、荷電制御剤、および必要に応じて添加されるその他の添加物から構成されている。

【0127】

(バインダー樹脂)

先ず、バインダー樹脂としては、本発明のバインダー樹脂を好適に用いるが、本発明のバインダー樹脂に加えて他の熱可塑性樹脂をバインダー樹脂として含有させることもできる。例えば、ポリスチレン、ポリアクリル酸エステル、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂等と混合して使用することも可能であり、通常、トナーを製造する際に用いられているものであればいずれも使用することができ、特に限定されない。

【0128】

PHA以外のバインダー樹脂として、分解性を持たない熱可塑性樹脂を併用する場合、他の熱可塑性樹脂の混合割合はバインダー樹脂全体に対し、50質量%未満であることが好ましい。他の熱可塑性樹脂の割合が50質量%以上であると、他の結着樹脂の紙表面への結着強度が強すぎることとなり、脱墨性が低下する。また、生分解性トナーとして使用する場合には、他の生分解性を持たない熱可塑性樹脂を混合しないことが好ましい。

【0129】

また、本発明においては、上市されている各種生分解性プラスチックについて好ましく混合して使用することができる。例えば、「エコスター」「エコスタープラス」(萩原工業)「バイオポール」(アイ・シー・アイ・ジャパン)「アジコート」(味の素)「プラクセル」「ポリカプロラクトン」(ダイセル化学)「ショーレックス」「ビオノーレ」(昭和電工)「ラクティ」(島津製作所)「レイシア」(三井化学)等が挙げられ、これらの樹脂を混合して用いる場合は、本発明のトナーの特質である生分解性が損なわれることがない。

【0130】

これらの中で、ポリカプロラクトン(即ち、 ϵ -カプロラクトンの重合体)あるいは前述のポリ乳酸は、リパーゼ、エステラーゼなどにより完全に容易に分解される点、そして他の樹脂とのブレンド、または共重合などによる物理的性質の改変を行いやすい点で特に好ましい。

【0131】

(他の樹脂の具体例)

スチレン系ポリマーとしては、スチレンと(メタ)アクリル酸エステルとの共重合体およびこれらと共重合可能な他の単量体の共重合体、スチレンとジエン系単量体(ブタジエン、イソプレンなど)との共重合体およびこれらと共重合可能な他の単量体の共重合体などが挙げられる。ポリエステル系ポリマーとしては芳香族ジカルボン酸と芳香族ジオールのアルキレンオキサイド付加物との重縮合物などが挙げられる。エポキシ系ポリマーとしては芳香族ジオールとエピクロルヒドリンとの反応物およびこれの変性物などが挙げられる。ポリオレフィン系ポリマーとしてはポリエチレン、ポリプロピレンおよびこれらと他の共重合可能な単量体との共重合体鎖などが挙げられる。ポリウレタン系ポリマーとしては芳香族ジイソシアネートと芳香族ジオールのアルキレンオキサイド付加物との重付加物などが挙げられる。

【0132】

本発明のバインダー樹脂と混合して用いられるバインダー樹脂の具体例としては、以下に挙げる重合性単量体の重合体、または、これらの混合物、或いは、以下に挙げる重合性単量体を2種類以上使用して得られる共重合生成物が挙げられる。このようなものとしては、具体的には、例えば、スチレン-アクリル酸共重合体、或いはスチレン-メタクリル酸系共重合体などのスチレン系ポリマー、さらにはポリエステル系ポリマー、エポキシ系ポリマー、ポリオレフィン系ポリマーおよびポリウレタン系ポリマー等が挙げられ、好ましく使用できる。

【0133】

重合性単量体の具体例としては、例えば、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメ

チルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレンの如きスチレン及びその誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンの如きエチレン不飽和モノオレフィン類；ブタジエンの如き不飽和ポリエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、弗化ビニルの如きハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニルの如きビニルエステル酸；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアрил、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如き α -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアрил、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸エステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトンの如きビニルケトン類；N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドンの如きN-ビニル化合物；ビニルナフタリン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドの如きアクリル酸若しくはメタクリル酸誘導体；前述の α 、 β -不飽和酸のエステル、二塩基酸のジエステル類；マレイン酸、マレイン酸メチル、マレイン酸ブチル、マレイン酸ジメチル、フタル酸、コハク酸、テレフタル酸などのジカルボン酸類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1、2-プロピレングリコール、1、3-プロピレングリコール、1、4-ブタンジオール、1、6-ヘキサジオール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ポリオキシエチレン化ビスフェノールA等のポリオール化合物；p-フェニレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート1、4-テトラメチレンジイソシアネート等のイソシアネート類；エチルアミン、ブチルアミン、エチレンジアミン

、1、4-ジアミノベンゼン、1、4-ジアミノブタン、モノエタノールアミン等のアミン類；ジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ビスフェノールAグリシジルエーテル、ハイドロキノンジグリシジルエーテル等のエポキシ化合物等が挙げられる。

【0134】

(架橋剤)

本発明のバインダー樹脂と混合して用いられるバインダー樹脂を形成する場合、必要に応じて下記に挙げるような架橋剤を用いることもできる。例えば、2官能の架橋剤として、ジビニルベンゼン、ビス(4-アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、エチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,5-ペンタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール#200、#400、#600の各ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリエステル型ジアクリレート(MANDA日本化薬)、及び以上のアクリレートをメタクリレートに変えたもの等が挙げられる。

【0135】

2官能以上の多官能の架橋剤としては、例えば、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエステルアクリレート及びそのメタクリレート、2,2-ビス(4-メタクリロキシ、ポリエトキシフェニル)プロパン、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルアソシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルトリメリレート、ジアリールクロレンデート等が挙げられる。

【0136】

(重合開始剤)

また、本発明のバインダー樹脂と混合して用いられるバインダー樹脂を形成す

る場合には、下記に挙げるような重合開始剤を必要に応じて用いることができる。例えば、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、クミンパーピバレート、*t*-ブチルパーオキシラウレート、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、*t*-ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、1,1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、1,4-ビス(*t*-ブチルパーオキシカルボニル)シクロヘキサン、2,2-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)オクタン、*n*-ブチル4,4-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)バリレート、2,2-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ブタン、1,3-ビス(*t*-ブチルパーオキシ-イソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、ジ-*t*-ブチルジパーオキシイソフタレート、2,2-ビス(4,4-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、ジ-*t*-ブチルパーオキシ α -メチルサクシネート、ジ-*t*-ブチルパーオキシジメチルグルタレート、ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、ジ-*t*-ブチルパーオキシアゼラート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジエチレングリコール-ビス(*t*-ブチルパーオキシカーボネート)、ジ-*t*-ブチルパーオキシトリメチルアジペート、トリス(*t*-ブチルパーオキシ)トリアジン、ビニルトリス(*t*-ブチルパーオキシ)シラン等が挙げられる。これらが単独或いは併用して使用できる。その使用量はモノマー100質量部に対し、0.05質量部以上(好ましくは0.1~15質量部)の濃度で用いられる。

【0137】

<着色剤>

本発明の静電荷像現像用トナーを構成する着色剤としては、通常、トナーを製造する際に用いられているものであればいずれも使用でき、特に限定されるものではない。例えば、カーボンブラック、チタンホワイト、モノアゾ系赤色顔料、

ジスアゾ系黄色顔料、キナクリドン系マゼンタ顔料、アントラキノン染料等、あらゆる顔料及び/または染料を用いることができる。

【0138】

より具体的には、本発明の静電荷像現像用トナーを磁性カラートナーとして使用する場合には、着色剤としては、例えば、C.I.ダイレクトレッド1、C.I.ダイレクトレッド4、C.I.アシッドレッド1、C.I.ベーシックレッド1、C.I.モダントレッド30、C.I.ダイレクトブルー1、C.I.ダイレクトブルー2、C.I.アシッドブルー9、C.I.アシッドブルー15、C.I.ベーシックブルー3、C.I.ベーシックブルー5、C.I.モダントブルー7、C.I.ダイレクトグリーン6、C.I.ベーシックグリーン4、C.I.ベーシックグリーン6等がある。顔料としては、黄鉛、カドミウムイエロー、ミネラルファストイエロー、ネーブルイエロー、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、パーマネントイエローNCG、タートラジンレーキ、赤口黄鉛、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGTR、ピラゾロンオレンジ、ベンジジンオレンジG、カドミウムレッド、パーマネントレッド4R、ウオッチングレッドカルシウム塩、エオシンレーキ、ブリリアントカーミン3B、マンガン紫、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、ファーストスカイブルー、インダンスレンブルーBC、クロムグリーン、酸化クロム、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーンG等を使用することができる。

【0139】

また、本発明の静電荷像現像用トナーを二成分フルカラー用トナーとして使用する場合には、着色剤として次の様なものを使用することができる。例えば、マゼンタ色トナー用の着色顔料としては、C.I.ピグメントレッド1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、21、22、23、30、31、32、37、38、39、40、41、48、49、50、51、52、53、54、55、57、58、60、63、64、68、81、83、87、88、89、90、112、114、122、123、163、202、206、207、209、C.I.ピグメントバイオレット19、C.I.バットレッド1、2、10、13、15、23、29、35等が挙げられる。

【0140】

本発明においては、上記に挙げた顔料を単独で使用しても構わないが、染料と顔料とを併用して、その鮮明度を向上させた方がフルカラー画像の画質の点からより好ましい。その場合に使用し得るマゼンタ用染料としては、C.I. ソルベントレッド1、3、8、23、24、25、27、30、49、81、82、83、84、100、109、121、C.I. ディスパースレッド9、C.I. ソルベントバイオレット8、13、14、21、27、C.I. ディスパースバイオレット1等の油溶染料、C.I. ベーシックレッド1、2、9、12、13、14、15、17、18、22、23、24、27、29、32、34、35、36、37、38、39、40、C.I. ベーシックバイオレット1、3、7、10、14、15、21、25、26、27、28等の塩基性染料が挙げられる。

【0141】

その他の着色顔料としては、シアン用着色顔料としては、C.I. ピグメントブルー2、3、15、16、17、C.I. バットブルー6、C.I. アシッドブルー45、または、フタロシアニン骨格にフタルイミドメチル基を1～5個置換した銅フタロシアニン顔料等が挙げられる。

【0142】

イエロー用着色顔料としては、C.I. ピグメントイエロー1、2、3、4、5、6、7、10、11、12、13、14、15、16、17、23、65、73、83、C.I. バットイエロー1、3、20等が挙げられる。

【0143】

上記したような染料及び顔料は、単独で使用してもよく、さもないければ、所望とするトナーの色調を得るために任意に混合して使用してもよい。

【0144】

なお、環境保全や人体に対する安全性などを考慮した場合には、各種の食用レーキ等の食用色素を好適に使用可能であり、例えば、食用赤色40号アルミニウムレーキ、食用赤色2号アルミニウムレーキ、食用赤色3号アルミニウムレーキ、食用赤色106号アルミニウムレーキ、食用黄色5号アルミニウムレーキ、食用黄色4号アルミニウムレーキ、食用青色1号アルミニウムレーキ、食用青色2号アルミニウムレーキなどが挙げられる。

【0145】

また、上記の非水溶性食用色素は、荷電制御剤としても機能し得る。その場合、負帯電用としては、上記のアルミニウムレーキを好適に用い得る。このように、非水溶性食用色素が荷電制御剤の機能を有する場合、トナーの環境安全性が向上するだけでなくトナーのコストダウンにも寄与し得る。

【0146】

上記したような着色剤のトナー中の含有量は、所望とする着色効果などに応じて広く変更することが可能である。通常、最も良好なトナー特性を得るため、すなわち、印字の着色力、トナーの形状安定性、トナーの飛散などを考慮した場合、これらの着色剤は、通常、バインダー樹脂100質量部に対して、0.1～60質量部好ましくは0.5～20質量部程度の割合で使用される。

【0147】

(荷電制御剤)

荷電制御剤としては、従来使用されている荷電制御剤を使用できる。具体例としては、ニグロシン系染料、四級アンモニウム塩、モノアゾ系の金属錯体塩染料等を挙げることができる。荷電制御剤の添加量はバインダー樹脂の帯電性、着色剤の添加量・分散方法を含めた製造方法、その他の添加剤の帯電性等の条件を考慮した上で決めることができるが、バインダー樹脂100質量部に対して0.1～20質量部、好ましくは0.5～10質量部の割合で用いることができる。この他、金属酸化物等の無機粒子や前記有機物質で表面処理した無機物質を用いても良い。これら荷電制御剤は、バインダー樹脂中に混合添加して用いても、トナー粒子表面に付着させた形で用いても良い。

【0148】

<トナーの他の成分>

本発明の静電荷像現像用トナー中には、上記したバインダー樹脂及び着色剤成分の他に、以下の化合物を含有させてもよい。例えば、シリコーン樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、低分子量ポリエチレンまたは低分子量ポリプロピレンの如き脂肪族または脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石

油樹脂、及び、塩素化パラフィン、パラフィンワックス等である。これらの中でも好ましく用いられるワックス類としては、具体的には、低分子量ポリプロピレン及びこの副生成物、低分子量ポリエステル及びエステル系ワックス、脂肪族の誘導体が挙げられる。これらのワックスから、種々の方法によりワックスを分子量により分別したワックスも本発明に好ましく用いられる。また、分別後に酸価やブロック共重合、グラフト変性を行ってもよい。

【0149】

特に、本発明の静電荷像現像用トナーにおいては、上記したようなワックス成分を含み、しかも透過型電子顕微鏡(TEM)を用いてトナーの断層観察を行なった場合に、これらのワックス成分が、バインダー樹脂中に実質的に球状及び/または紡錘形の島状に分散されている場合に優れた特性のトナーとなる。

【0150】

<トナーの作成方法>

上記のような構成を有する本発明の静電荷像現像用トナーを作製する具体的な方法としては、従来公知の方法をいずれも用いることができる。本発明の静電荷像現像用トナーは、例えば、下記の工程によってトナーを得る、所謂粉碎法によって作製できる。即ち、具体的には、本発明のバインダー樹脂等の樹脂類、その他、必要に応じて添加される荷電制御剤、ワックスを、ヘンシェルミキサー、ボールミル等の混合器により充分混合してから、加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて熔融混練して樹脂類をお互いに相溶せしめた中に、着色剤としての顔料、染料、または磁性体、必要に応じて添加される金属化合物等の添加剤を分散または溶解せしめ、冷却固化後、ジェットミル、ボールミル等の粉碎機により固化物を粉碎した後、分級を行って所望の粒径を有する本発明の静電荷像現像用トナーを得ることができる。なお、上記分級工程においては、生産効率上、多分割分級機を用いることが好ましい。

【0151】

また、バインダー樹脂と荷電制御剤等を溶剤(トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、クロロホルム、エチレンジクロライドなどのハロゲン化物、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトンおよびジメチルホルムアミドなどのアミド

など)を用い、溶液混合し、攪拌処理後、水中に投じて再沈澱せしめ、濾過、乾燥後、ジェットミル、ボールミル等の粉碎機により固化物を粉碎した後、分級を行って所望の粒径を有する本発明の静電荷像現像用トナーを得ることもできる。尚、上記分級工程においては、生産効率上、多分割分級機を用いることが好ましい。

【0152】

また、本発明の静電荷像現像用トナーは、下記のような所謂重合法によって作製することもできる。即ち、この場合には、本発明におけるバインダー樹脂の重合性単量体、着色剤としての顔料、染料、または磁性体、必要に応じて、架橋剤、重合開始剤、ワックス、その他の添加剤等の材料を混合分散し、界面活性剤等の存在下、水系分散媒体中で懸濁重合することにより重合性着色樹脂粒子を合成し、得られた粒子を固液分離した後、乾燥し、必要に応じて分級を行って本発明の静電荷像現像用トナーを得ることができる。

【0153】

(シリカ外添剤)

本発明においては、上記のような方法によって作製されたトナーに、帯電安定性、現像性、流動性、耐久性向上のため、シリカ微粉末を外添することが好ましい。この際に用いられるシリカ微粉末としては、BET法で測定した窒素吸着による比表面積が $20\text{m}^2/\text{g}$ 以上(特に $30\sim 400\text{m}^2/\text{g}$)の範囲内のものが良好な結果を与える。この場合のシリカ微粉末の量としては、トナー粒子100質量部に対して、シリカ微粉体を $0.01\sim 8$ 質量部、好ましくは $0.1\sim 5$ 質量部程度使用することが好ましい。この際に使用するシリカ微粉末としては、必要に応じて、疎水化及び帯電性コントロールの目的で、シリコーンワニス、各種変性シリコーンワニス、シリコーンオイル、各種変性シリコーンオイル、シランカップリング剤、官能基を有するシランカップリング剤、その他の有機ケイ素化合物の如き処理剤で処理されたものを使用することが好ましい。これらの処理剤は混合して使用してもよい。

【0154】

(無機粉体)

また、トナーの現像性及び耐久性を向上させるために、次に挙げるような無機粉体を添加することも好ましい。例えば、マグネシウム、亜鉛、アルミニウム、セリウム、コバルト、鉄、ジルコニウム、クロム、マンガン、ストロンチウム、錫、アンチモンの如き金属の酸化物；チタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸ストロンチウムの如き複合金属酸化物；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸アルミニウムの如き金属塩；カオリンの如き粘土鉱物；アパタイトの如きリン酸化合物；炭化ケイ素、窒化ケイ素の如きケイ素化合物；カーボンブラックやグラファイトの如き炭素粉末が挙げられる。これらの中でも、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化コバルト、二酸化マンガン、チタン酸ストロンチウム、チタン酸マグネシウムの微粉体を使用することが好ましい。

【0155】

(滑剤)

さらに、下記に挙げるような滑剤粉末をトナーに添加してもよい。例えば、テフロン、ポリフッ化ビニリデンの如きフッ素樹脂；フッ化カーボンの如きフッ素化合物；ステアリン酸亜鉛の如き脂肪酸金属塩；脂肪酸、脂肪酸エステルの如き脂肪酸誘導体；硫化モリブデン等が挙げられる。

【0156】

これらの、本発明のバインダー樹脂に混合して用いるバインダー樹脂、着色剤、電荷制御剤、および、その他必要に応じて添加される添加物のトナー中の含有量は非常に少ないが、廃棄後のことを考慮して、可能であれば、生分解性を有するものを使用することがより好ましい。

【0157】

<キャリアについて>

上記のような構成を有する本発明の静電荷像現像用トナーは、単独で非磁性一成分現像剤として使用されたり、磁性キャリアとともに磁性二成分現像剤を構成したりする非磁性トナーや、単独で磁性一成分トナーとして使用される磁性トナー等の、従来公知の種々のトナーに適用することができる。ここで二成分現像方法に用いる場合のキャリアとしては、従来知られているものをいずれも使用することができる。具体的には、表面酸化または未酸化の鉄、ニッケル、コバルト、

マンガン、クロム、希土類の如き金属及びそれらの合金または酸化物で形成される平均粒径 $20\sim 300\mu\text{m}$ の粒子を、キャリア粒子として使用できる。また、本発明において用いるキャリアは、上記したキャリア粒子の表面が、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、ポリエステル樹脂の如き物質によって付着または被覆されているものであることが好ましい。

【0158】

<磁性トナー>

本発明の静電荷像現像用トナーは、磁性材料をトナー粒子中ら含有させ磁性トナーとしてもよい。この場合には、磁性材料に、着色剤の役割を兼ねさせることもできる。この際に使用される磁性材料としては、マグネタイト、ヘマタイト、フェライトの如き酸化鉄；鉄、コバルト、ニッケルのような金属或いはこれらの金属とアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムのような金属との合金及びその混合物が挙げられる。本発明において用いることのできるこれらの磁性材料としては、平均粒子径が $2\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ 程度のものが好ましい。トナー中に含有させる量としては、バインダー樹脂100質量部に対し20～200質量部、特に好ましくは、バインダー樹脂100質量部に対して40～150質量部とすることが好ましい。

【0159】

更に、高画質化を達成するためには、より微小な潜像ドットを忠実に現像することを可能にする必要があり、そのためには、例えば、本発明の静電荷像現像用トナー粒子の重量平均径が $4\mu\text{m}\sim 9\mu\text{m}$ の範囲内となるように調整することが好ましい。即ち、重量平均径が $4\mu\text{m}$ 未満のトナー粒子では、転写効率の低下が生じ、感光体上に転写残トナーが多く残り易く、カブリ・転写不良に基づく画像の不鮮明の原因となり易く、好ましくない。また、トナー粒子の重量平均径が $9\mu\text{m}$ を超える場合には、文字やライン画像の飛び散りが生じ易い。

【0160】

本発明において、トナーの平均粒径及び粒度分布は、コールターカウンターTA-II型或いはコールターマルチサイザー(コールター社製)等を用い、個数分布

、体積分布を出力するインターフェイス(日科機製)及びPC-9801パーソナルコンピュータ(NEC製)を接続して測定した。その際に使用する電解液として、1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調製する。電解液としては、例えば、市販のISOTONR-II(コールターサイエンティフィックジャパン社製)を使用することもできる。具体的な測定法としては、上記電解水溶液100~150ml中に、分散剤として界面活性剤(好ましくは、アルキルベンゼンスルホン酸塩を使用する)を0.1~5ml加え、更に、測定試料を2~20mg加えて測定用試料とする。測定の際には、この測定試料が懸濁された電解液を超音波分散器で約1~3分間分散処理を行った後、前記コールターカウンターTA-II型によりアパーチャーとして100 μ mアパーチャーを用いて、2 μ m以上のトナーの体積、個数を測定し、体積分布と個数分布とを算出した。それから、本発明に係わる体積分布から求めた体積基準の重量平均粒径(D₄)、個数分布から求めた個数基準の長さ平均粒径(D₁)を求めた。

【0161】

<帯電量>

また、本発明の静電荷像現像用トナーは、単位質量あたりの帯電量(二成分法)が-10~-80 μ C/g、より好ましくは-15~-70 μ C/gであることが、電圧を印加した転写部材を用いる転写方法において転写効率を向上させる上で好ましい。

【0162】

本発明において使用した二成分法による帯電量(二成分トリボ)の測定法を以下に示す。測定には、図7に示した帯電量測定装置を使用した。まず、一定環境下、キャリアとしてEFV200/300(パウダーテック社製)を用い、該キャリア9.5gに対して、測定対象のトナー0.5gを加えた混合物を、50~100ml容量のポリエチレン製の瓶に入れ、振幅を一定にした振とう機に設置して、振とう条件を、振幅100mm、振とう速度1分間100回往復に設定し、一定時間振とうする。次いで、図7に示した帯電量測定装置の、底に500メッシュのスクリーン43のある金属製の測定容器42に、前記混合物1.0~1.2gを入れて、金属製のフタ44をする。この時の測定容器42全体の質量を秤かりW₁(g)とする。次に、不図示の吸引機(測定容器22と接する部分は少なくとも絶縁体)で吸引口47から吸引し、風量調節弁46

を調節して真空計45の圧力が2450 Pa(250mmAq)になるようにする。この状態で一分間吸引を行って、トナーを吸引除去する。この時の電位計49の電位をV(ボルト)とする。ここで48はコンデンサーであり容量をC(μ F)とする。また、吸引後の測定機全体の質量をはかりW2(g)とする。トナーの摩擦帯電量(μ C/g)は、これらの測定値から、下式によって計算される。

摩擦帯電量(μ C/g)= $C \times V / (W1 - W2)$

<バインダー樹脂の分子量測定方法と分子量分布>

また、本発明の静電荷像現像用トナーの構成材料に用いられるバインダー樹脂としては、特に、粉碎法で作製した場合に、GPCによる分子量分布において、低分子量領域におけるピークが3,000~15,000の範囲にあるようにすることが好ましい。即ち、低分子量領域におけるGPCピークが15,000を超えると、転写効率の向上が充分なものが得られ難くなる場合がある。また、低分子量領域におけるGPCピークが3000未満のバインダー樹脂を用いると、表面処理時に融着を生じ易くなるので、好ましくない。

【0163】

本発明において、バインダー樹脂の分子量は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)により測定した。具体的なGPCの測定方法としては、予めトナーをTHF(テトラヒドロフラン)溶剤でソックスレー抽出器を用いて20時間抽出を行ったサンプルを測定用に用い、カラム構成は、昭和電工製A-801、802、803、804、805、806、807を連結し標準ポリスチレン樹脂の検量線を用い分子量分布を測定した。また、本発明においては、上記のようにして測定した重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比率(Mw/Mn)が、2~100の範囲内にあるバインダー樹脂を使用することが好ましい。

【0164】

<トナーのガラス転移点>

さらに、本発明のトナーは、適宜な材料を用いることによって、定着性、保存性の観点から、そのガラス転移点Tgが、30℃~80℃、更に好ましくは、50℃~70℃となるように調製されることが好ましい。この場合におけるガラス転移点Tgの測定には、例えば、パーキンエルマー社製のDSC-7のような高精度の内熱

式入力補償型の示差走査熱量計を用いて測定を行えばよい。測定方法としては、ASTM D3418-82に準じて行う。本発明においては、ガラス転移点 T_g を測定する場合に、測定試料を 1 回昇温して全履歴をとった後、急冷し、再度、温度速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、温度 $0 \sim 200^\circ\text{C}$ の範囲で昇温させたときに測定される DSC 曲線を用いるとよい。

【0165】

<画像形成方法ならびに装置>

上記で説明した構成を有する本発明の静電荷現像用トナーは、少なくとも、外部より帯電部材に電圧を印加して、静電潜像担持体に帯電を行う帯電工程と、帯電された静電潜像担持体に静電荷像を形成する工程と、該静電荷像をトナーにより現像してトナー像を静電潜像担持体上に形成する現像工程と、静電潜像担持体上のトナー像を被記録材へ転写する転写工程と、被記録材上のトナー像を加熱定着する加熱定着工程とを有する画像形成方法ならびに装置、あるいは、転写工程が、静電潜像担持体上のトナー像を中間の転写体に転写する第 1 の転写工程と、該中間の転写体上のトナー像を被記録材に転写する第 2 の転写工程とからなる画像形成方法ならびに装置に適用することが特に好ましい。

【0166】

【実施例】

以下に実施例を示す。なお、以下における「%」は特に標記した以外は質量基準である。

【0167】

(調製例 1)

グルタミン酸ナトリウム 0.5%、4-(フェニルスルファニル)酪酸 0.1% を含む M9 培地を、500ml 容の振盪フラスコ 24 本に 200ml ずつ入れて高温高圧殺菌して室温まで冷却して培地を調製した。

【0168】

予め、ポリペプトン 0.5% を含む M9 培地にシェードモナス・チコリアイ YN 2 株を蒔種し、 30°C 、8 時間振とう培養して、菌体培養液を作製した。基質の 4-(フェニルスルファニル)酪酸を含む前記培地に、この培養液を 2 ml ずつ加え

、30℃、125ストローク/分で振盪培養した。64時間後、菌体を遠心分離により回収し、冷メタノールにて一度洗浄して真空乾燥した。

【0169】

この乾燥菌体ペレットをクロロホルム150mlに懸濁し、35℃で16時間攪拌してPHAを抽出した。抽出液を孔径0.45 μ mのメンブラン・フィルターで濾過した後、ロータリーエバポレーターで濃縮した。この濃縮液を冷メタノール中に加えて、PHAを再沈澱させ、沈澱物のみを回収し真空乾燥した。得られたPHAを秤量した結果、889mgであった。

【0170】

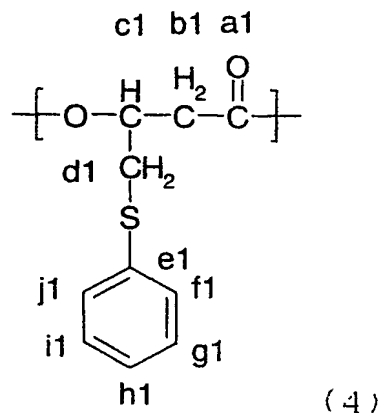
得られたPHAの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソーHLC-8220、カラム; 東ソーTSK-GEL SuperHM-H、溶媒; クロロホルム、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n=24400$ 、重量平均分子量 $M_w=55100$ であった。

【0171】

得られたPHAの構造決定を、 ^1H -NMR (FT-NMR: Bruker DPX400; 共鳴周波数: 400MHz; 測定核種: ^1H ; 使用溶媒: CDCl_3 ; reference: キャピラリー封入TMS/ CDCl_3 ; 測定温度: 室温)によって行った。その ^1H -NMRスペクトルを図8に、また同定結果を表1に示す。その結果、化学式(4)で示される3-ヒドロキシ-4-(フェニルスルファニル)酪酸95mol%、その他(炭素数4~12の直鎖3-ヒドロキシアルカン酸及び炭素数10若しくは12の3-ヒドロキシアルカ-5-エン酸)合計5mol%を含むPHAであることが確認された。

【0172】

【化9】



【0173】

【表1】

表1

Chemical shift (ppm)	同定結果
2.58	b1
3.09	d1
5.27	c1
7.15	h1
7.26	g1,i1
7.36	f1,j1

【0174】

ここで得られたポリヒドロキシアлкаノートは、次の反応に利用した。

【0175】

ポリヒドロキシアлкаノエート403mgを100ml容ナスフラスコ中に加え、クロロホルム10mlを加えて溶解した。これを氷浴下に置き、クロロホルム20mlに溶解したメタクロロ過安息香酸をゆっくり加えて攪拌した。75分間、氷浴下で攪拌した後、水100ml及び亜硫酸水素ナトリウムを1000mg加えた。その後、クロロホルムにより抽出を行い、ポリマーを回収した。次に、100mlエタノールを加えて、2回洗浄し、減圧乾燥することでポリマーを377mg得た。

【0176】

得られたPHAの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィ

ー(GPC:東ソーHLC-8020;カラム:ポリマーラボラトリーPlgelMIXED-C($5\mu\text{m}$) \times 2本;移動層溶媒:0.1重量%LiBr含有DMF;ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n=14100$ 、重量平均分子量 $M_w=39200$ であった。

【0177】

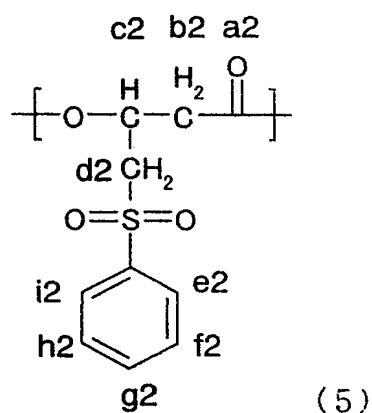
得られたポリマーの構造決定は、 ^1H -NMR (FT-NMR:Bruker DPX400; 共鳴周波数:400MHz; 測定核種: ^1H ; 使用溶媒:DMSO- d_6 ; reference:キャピラリ封入DMSO- d_6 ; 測定温度:室温)によって行った。その ^1H -NMRスペクトルを図9に、また同定結果を表2に示す。その結果、化学式(5)によって示される3-ヒドロキシ-4-(フェニルスルホニル)酪酸98mol%、その他(炭素数4~12の直鎖3-ヒドロキシアルカン酸及び炭素数10若しくは12の3-ヒドロキシアルカ-5-エン酸)合計2mol%を含むPHAであることが確認された。

【0178】

以上の調製方法をスケールアップすることにより50gのPHAを得、これをPHA1とした。

【0179】

【化10】



【0180】

【表 2】

表2

Chemical shift (ppm)	同定結果
2.32~2.69	b2
3.68	d2
5.31	c2
7.61	f2,h2
7.71	g2
7.83	e2,i2

【0181】

(調製例 2)

ポリペプトン(日本製薬株式会社製)0.5%、5-(フェニルスルファニル)吉草酸0.1%を含むM9培地を、500ml容の振盪フラスコ24本に200mlずつ入れて高温高圧殺菌して室温まで冷却して培地を調製した。

【0182】

予め、ポリペプトン0.5%を含むM9培地にシュードモナス・チコリアイYN2株を蒔種し、30℃、8時間振とう培養して、菌体培養液を作製した。基質の5-(フェニルスルファニル)吉草酸を含む前記培地に、この培養液を2mlずつ加え、30℃、125ストローク/分で振盪培養した。24時間後、菌体を遠心分離により回収し、冷メタノールにて一度洗浄して真空乾燥した。

【0183】

この乾燥菌体ペレットをクロロホルム200mlに懸濁し、35℃で17時間攪拌してPHAを抽出した。抽出液を孔径0.45 μ mのメンブラン・フィルターで濾過した後、ロータリーエバポレーターで濃縮した。この濃縮液を冷メタノール中に加えて、PHAを再沈澱させ、沈澱物のみを回収し真空乾燥した。得られたPHAを秤量した結果、2939mgであった。

【0184】

得られたPHAの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソーHLC-8220、カラム; 東ソーTSK-GEL SuperHM-H、溶媒; クロロホルム、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分

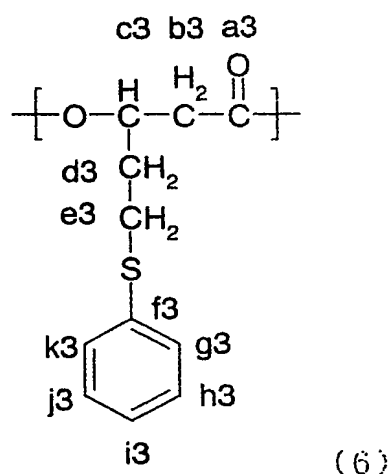
子量 $M_n=227100$ 、重量平均分子量 $M_w=671300$ であった。

【0185】

得られたPHAの構造決定を、 $^1\text{H-NMR}$ (FT-NMR:BrukerDPX400; 共鳴周波数:400MHz; 測定核種: ^1H ; 使用溶媒: CDCl_3 ; reference:キャピラリ封入TMS/ CDCl_3 ; 測定温度:室温)によって行った。その $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを図10に、また同定結果を表3に示す。その結果、化学式(6)に示される3-ヒドロキシ-5-(フェニルスルファニル)吉草酸94mol%、その他(炭素数4~12の直鎖3-ヒドロキシアルカン酸及び炭素数10若しくは12の3-ヒドロキシアルカ-5-エン酸)合計6mol%を含むPHAであることが確認された。

【0186】

【化11】



【0187】

【表3】

表3

Chemical shift (ppm)	同定結果
1.89	d3
2.42~2.56	b3
2.80~2.90	e3
5.27	c3
7.13	i3
7.23~7.29	g3,h3,j3,k3

【0188】

ここで得られたポリヒドロキシアлкаノートは、次の反応に利用した。

【0189】

ポリヒドロキシアлкаノエート400mgを100ml容ナスフラスコ中に加え、クロロホルム10mlを加えて溶解した。これを氷浴下に置き、クロロホルム20mlに溶解したメタクロロ過安息香酸1386mgをゆっくり加えて攪拌した。75分間、氷浴下で攪拌した後、水100ml及び亜硫酸水素ナトリウムを3020mg加えた。その後、クロロホルムにより抽出を行い、ポリマーを回収した。次に、100mlエタノールを加えて、2回洗浄し、減圧乾燥することでポリマーを373mg得た。

【0190】

得られたPHAの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソーHLC-8220、カラム; 東ソーTSK-GEL SuperHM-H、溶媒; クロロホルム、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n=107300$ 、重量平均分子量 $M_w=275500$ であった。

【0191】

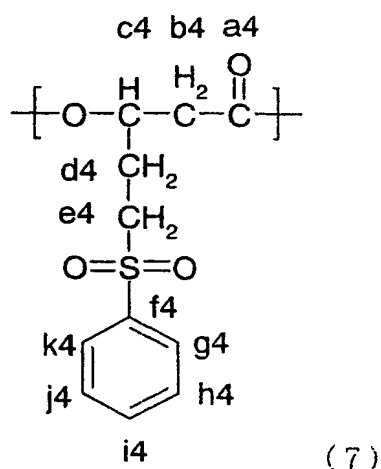
得られたポリマーの構造決定は、 ^1H -NMR (FT-NMR: Bruker DPX400; 共鳴周波数: 400MHz; 測定核種: ^1H ; 使用溶媒: CDCl_3 ; reference: キャピラリー封入TMS/ CDCl_3 ; 測定温度: 室温)によって行った。その ^1H -NMRスペクトルを図11に、また同定結果を表4に示す。その結果、化学式(7)によって示される3-ヒドロキシ-5-(フェニルスルホニル)吉草酸91mol%、その他(炭素数4~12の直鎖3-ヒドロキシアルカン酸及び炭素数10若しくは12の3-ヒドロキシアлка-5-エン酸)合計9mol%を含むPHAであることが確認された。

【0192】

以上の調製方法をスケールアップすることにより50gのPHAを得、これをPHA2とした。

【0193】

【化12】



【0194】

【表4】

表4

Chemical shift (ppm)	同定結果
1.99	d4
2.47~2.60	b4
3.12~3.16	e4
5.18	c4
7.51	h4,j4
7.60	i4
7.84	g4,k4

【0195】

(調製例3)

ここで得られたポリヒドロキシアルカノートは、次の反応に利用した。

【0196】

ポリヒドロキシアルカノエート400mgを100ml容ナスフラスコ中に加え、クロロホルム10mlを加えて溶解した。これを氷浴下に置き、クロロホルム20mlに溶解したメタクロロ過安息香酸463mgをゆっくり加えて攪拌した。75分間、氷浴下で攪拌した後、水100ml及び亜硫酸水素ナトリウムを1000mg加えた。その後、クロロホルムにより抽出を行い、ポリマーを回収した。次に、100mlエタノールを加えて、2回洗浄し、減圧乾燥することでポリマーを366mg得た。

【0197】

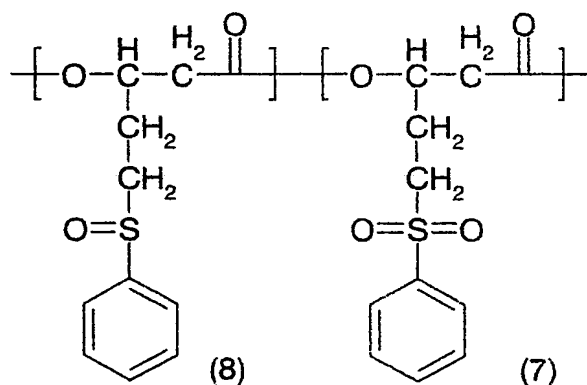
得られたPHAの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(東ソーHLC-8020; カラム: ポリマーラボラトリーPlgelMIXED-C(5 μ m) \times 2本; 移動層溶媒: 0.1重量% LiBr含有DMF; ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n=121300$ 、重量平均分子量 $M_w=286500$ であった。

【0198】

得られたポリマーの構造決定は、 ^1H -NMR (FT-NMR: Bruker DPX400; 共鳴周波数: 400MHz; 測定核種: ^1H ; 使用溶媒: CDCl_3 ; reference: キャピラリ封入TMS/ CDCl_3 ; 測定温度: 室温)によって行った。その結果、化学式(8)によって示される3-ヒドロキシ-5-(フェニルスルフィニル)吉草酸63mol%、化学式(7)によって示される3-ヒドロキシ-5-(フェニルスルホニル)吉草酸31mol%、その他(炭素数4~12の直鎖3-ヒドロキシアルカン酸及び炭素数10若しくは12の3-ヒドロキシアルカ-5-エン酸)合計9mol%を含むPHAであることが確認された。

【0199】

【化13】



【0200】

以上の調製方法をスケールアップすることにより50gのPHAを得、これをPHA3とした。

【0201】

(調製例 4)

ポリペプトン(日本製薬株式会社製)0.5%、5-(フェニルスルファニル)吉草酸0.1%、5-フェニル吉草酸1.0mMを含むM9培地を、500ml容の振盪フラスコ8本に200mlずつ入れて高温高压殺菌して冷却した後、シュードモナス・チコリアイ・YN2株を植菌し、30℃、125ストローク/分で振盪培養した。44時間後、菌体を遠心分離により回収し、冷メタノールにて一度洗浄して真空乾燥した。

【0202】

この乾燥菌体ペレットをクロロホルム100mlに懸濁し、35℃で16時間攪拌してPHAを抽出した。抽出液を孔径0.45 μ mのメンブラン・フィルターで濾過した後、ロータリーエバポレーターで濃縮した。この濃縮液を冷メタノール中に加えて、PHAを再沈澱させ、沈澱物のみを回収し真空乾燥した。得られたPHAを秤量した結果、929mgであった。

【0203】

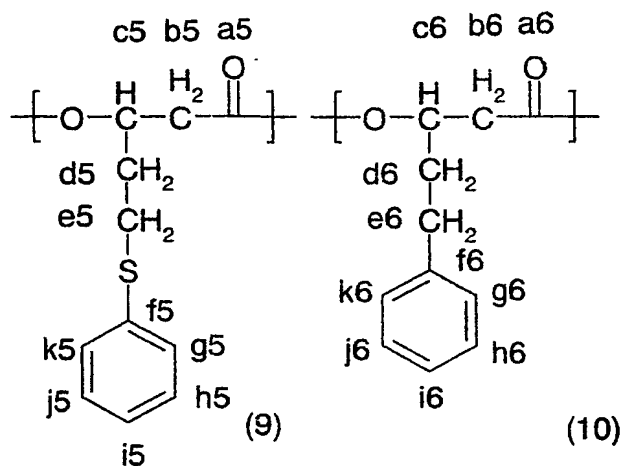
得られたPHAの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソーHLC-8220、カラム; 東ソーTSK-GEL SuperHM-H、溶媒; クロロホルム、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n=141200$ 、重量平均分子量 $M_w=393800$ であった。

【0204】

得られたポリマーの構造決定を、 $^1\text{H-NMR}$ (FT-NMR: Bruker DPX400; 共鳴周波数: 400MHz; 測定核種: ^1H ; 使用溶媒: CDCl_3 ; reference: キャピラリー封入TMS/ CDCl_3 ; 測定温度: 室温)によって行った。その $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを図12に、また同定結果を表5に示す。その結果、化学式(9)によって示される3-ヒドロキシ-5-(フェニルスルファニル)吉草酸73mol%、化学式(10)によって示される3-ヒドロキシ-5-フェニル吉草酸21mol%、その他(炭素数12の直鎖3-ヒドロキシアルカン酸及び炭素数10若しくは12の3-ヒドロキシアルカ-5-エン酸)合計6mol%を含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。

【0205】

【化 1 4】



【 0 2 0 6】

【表 5】

表5

Chemical shift(ppm)	同定結果
1.88	d5,d6
2.39~2.57	b5,b6,e6
2.78~2.88	e5
5.18~5.27	c5,c6
7.13	i5,g6,i6,k6
7.24	g5,h5,j5,k5,h6,j6

【 0 2 0 7】

モノマーユニットとして、3-ヒドロキシ-5-(フェニルスルファニル)吉草酸73mol%、3-ヒドロキシ-5-フェニル吉草酸21mol%、その他(炭素数4~12の直鎖3-ヒドロキシアルカン酸及び炭素数10若しくは12の3-ヒドロキシアルカ-5-エン酸)合計6mol%を含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体851mgを300ml容ナスフラスコ中に加え、ジクロロメタン60mlを加えて溶解した。これを氷浴下に置き、酢酸9ml、18-クラウン-6-エーテル2537mgを加えて攪拌した。次に氷浴下で過マンガン酸カリウム2020mgをゆっくり加えて、室温で20時間攪拌した。反応終了後、水50ml及び亜硫酸水素ナトリウム6030mgを加えた。その後、1.0N塩酸により液性をpH1にした。混合溶液中のジクロロメタンを

エバポレーターにより留去した後、溶液中のポリマーを回収した。これをメタノール100mlで洗浄し、更に純水100mlで3回洗浄した後、ポリマーを回収した。ここで得られたポリマーをクロロホルムを用いて透析を行い精製した。精製後、減圧乾燥することで目的とするPHAを1137mg得た。

【0208】

得られたPHAの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソーHLC-8220、カラム; 東ソーTSK-GEL SuperHM-H、溶媒; クロロホルム、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n=42800$ 、重量平均分子量 $M_w=112200$ であった。

【0209】

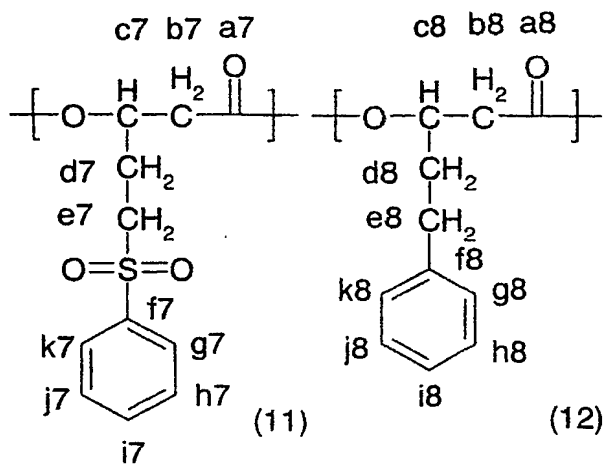
得られたPHAの構造を特定するため、 ^1H -NMR (FT-NMR: Bruker DPX400; 共鳴周波数: 400MHz; 測定核種: ^1H ; 使用溶媒: CDCl_3 ; reference: キャピラリ封入TMS/ CDCl_3 ; 測定温度: 室温)によって行った。その ^1H -NMRスペクトルを図13に、また同定結果を表6に示す。その結果、化学式(11)によって示される3-ヒドロキシ-5-(フェニルスルホニル)吉草酸71mol%、化学式(12)によって示される3-ヒドロキシ-5-フェニル吉草酸23mol%、その他(炭素数4~12の直鎖3-ヒドロキシアルカン酸及び炭素数10若しくは12の3-ヒドロキシアルカ-5-エン酸)合計6mol%を含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。

【0210】

以上の調製方法をスケールアップすることにより50gのPHAを得、これをPHA4とした。

【0211】

【化15】



【0212】

【表6】

表6

Chemicalshift (ppm)	同定結果
1.88	d8
2.00	d7
2.54	b8,e8,b7
3.15	e7
5.18	c8,c7
7.13	g8,i8,k8
7.24	h8,j8
7.51	h7,j7
7.58	i7
7.86	g7,k7

【0213】

(調製例5)

80gのポリ乳酸(商品名 ラクティ、株式会社島津製作所製、195℃における熔融粘度 20,000 Pa・s(=200,000ポイズ)、重量平均分子量 200,000)と120gの調製例1のPHA(PHA1)とを配合、射出成形機に投入し、温度195~230℃で熔融混練して成形した。このようにして得られたポリマーブレンド体をPHA5とし、バインダー樹脂として用いた。

【0214】

(調製例6)

80gのポリ乳酸(商品名 ラクティ、株式会社島津製作所製、195℃における熔融粘度 $20,000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (=200,000ポイズ)、重量平均分子量 200,000)と120gの調製例2のPHA(PHA2)とを配合、射出成形機に投入し、温度195~230℃で熔融混練して成形した。このようにして得られたポリマーブレンド体をPHA6とし、バインダー樹脂として用いた。

【0215】

(調製例7)

80gのポリ乳酸(商品名 ラクティ、株式会社島津製作所製、195℃における熔融粘度 $20,000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (=200,000ポイズ)、重量平均分子量 200,000)と120gの調製例3のPHA(PHA3)とを配合、射出成形機に投入し、温度195~230℃で熔融混練して成形した。このようにして得られたポリマーブレンド体をPHA7とし、バインダー樹脂として用いた。

【0216】

(調製例8)

80gのポリ乳酸(商品名 ラクティ、株式会社島津製作所製、195℃における熔融粘度 $20,000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (=200,000ポイズ)、重量平均分子量 200,000)と120gの調製例4のPHA(PHA4)とを配合、射出成形機に投入し、温度195~230℃で熔融混練して成形した。このようにして得られたポリマーブレンド体をPHA8とし、バインダー樹脂として用いた。

【0217】

(実施例1)

- ・PHA1(調製例1) 100質量部
- ・マゼンタ顔料(C.I.ピグメントレッド114) 5質量部
- ・荷電制御剤(ヘキスト社製:NXVP434) 2質量部

上記組成を混合し、二軸エクストルuder(L/D=30)で熔融混練した。この混練物を冷却後、ハンマーミルで粗粉碎し、ジェットミルで微粉碎した後に分級して、粉碎法によってマゼンタ着色粒子(1)を得た。このマゼンタ着色粒子(1)

の粒度は、重量平均粒径 $8.1\mu\text{m}$ 、微粉量は2.9個数%であった。

【0218】

このマゼンタ着色粒子(1)100質量部に対して、流動向上剤として、ヘキサメチルジシラザンで処理した疎水性シリカ微粉体(BET: $250\text{m}^2/\text{g}$)1.5質量部をヘンシェルミキサーで乾式混合して、本実施例のマゼンタトナー(1)を得た。更に、得られたマゼンタトナー(1)7質量部と樹脂コート磁性フェライトキャリア(平均粒子径: $45\mu\text{m}$)93質量部とを混合して、磁気ブラシ現像用の2成分系マゼンタ現像剤(1)を調製した。

【0219】

(実施例2～8)

PHA1の代わりに、PHA2～PHA8をそれぞれ100質量部使用する以外は実施例1と同様の方法で、実施例2～8のマゼンタトナー(2)～(8)を得た。これらのトナーの特性を実施例1と同様に測定し、その結果を表7に示した。また、これを用いて実施例1と同様に、2成分系マゼンタ現像剤(2)～(8)をそれぞれ得た。

【0220】

(比較例1)

PHA1の替わりにスチレン-ブチルアクリレート共重合樹脂(ガラス転移温度 70°C)を100質量部使用する以外は実施例1と同様の方法により、比較例1のマゼンタトナー9を得た。このトナーの特性を実施例1と同様に測定し、その結果を表7に示した。また、これを用いて実施例1と同様に、比較例1の2成分系マゼンタ現像剤9を得た。

【0221】

<評価>

上記実施例1～8で得られた2成分系マゼンタ現像剤(1)～(8)、および比較例1で得られた2成分系マゼンタ現像剤9について、常温常湿(25°C 、60%RH)、及び高温高湿(30°C 、80%RH)のそれぞれの環境下で、先に述べた帯電量の測定方法を用いて、10秒、及び300秒攪拌後のトナーの帯電量を測定した。そして、2成分ブローオフ帯電量の測定値から少数以下第2位を四捨五入し、下記の基

準で評価した。その結果を表 7 にまとめて示した。

【0222】

【表 7】

表 7: マゼンタトナー(1)～(9)の帯電特性

実施例	PHA の 番号	トナー 番号: 赤色	粒度分布		帯電性			
			重量 平均 粒径 (μm)	微粉量 (個数%)	常温常湿 (Q/M)		高温高湿 (Q/M)	
					10秒 攪拌	300秒 攪拌	10秒 攪拌	300秒 攪拌
1	1	1	8.1	2.9	○	◎	○	◎
2	2	2	7.9	2.7	○	◎	○	◎
3	3	3	8.1	3.0	◎	◎	◎	◎
4	4	4	8.2	3.3	◎	◎	◎	◎
5	5	5	8.4	4.0	○	◎	○	◎
6	6	6	8.3	3.5	○	◎	○	◎
7	7	7	8.4	4.3	◎	◎	◎	◎
8	8	8	8.7	3.9	◎	◎	◎	◎
比較例 1	-	9	7.0	4.9	◎	◎	◎	◎

【0223】

〔帯電性〕

◎: 非常に良好 ($-20\mu\text{C/g}$ 以下)

○: 良好 ($-19.9\sim-10.0\mu\text{C/g}$)

△: 実用可 ($-9.9\sim-5.0\mu\text{C/g}$)

×: 実用不可 ($-4.9\mu\text{C/g}$ 以上)。

【0224】

(実施例 9～16)

PBA 1～PHA 8 を 100 質量部使用し、マゼンタ顔料の代わりにカーボンブラック (DBP 吸油量 $110\text{ml}/100\text{g}$) を使用する以外は、実施例 1 と同様の方法により、実施例 9～16 の黒色トナー (1)～(8) をそれぞれ得た。これらのトナーの特性を実施例 1 と同様に測定し、その結果を表 8 に示した。また、これを用いて実施例 1 と同様にして、2 成分系黒色現像剤 (1)～(8) を得た。

【0225】

(比較例 2)

PHA 1 の替わりにスチレン-ブチルアクリレート共重合樹脂(ガラス転移温度 70℃)を100質量部使用する点およびマゼンタ顔料の代わりにカーボンブラック(DBP 吸油量110ml/100g)を使用する点以外は実施例 1 と同様の方法により、比較例 2 の黒色トナー 9 を得た。このトナーの特性を実施例 1 と同様に測定し、その結果を表 8 に示した。また、これを用いて実施例 1 と同様にして、比較例 2 の 2 成分系黒色現像剤 9 を得た。

【0226】

＜評価＞

上記実施例 9 ～16 で得られた 2 成分系黒色現像剤(1)～(8)、および比較例 2 で得られた 2 成分系黒色現像剤 9 について、常温常湿(25℃、60%RH)、及び高温高湿(30℃、80%RH)のそれぞれの環境下で、先に述べた帯電量の測定方法を用いて、10秒、及び300秒攪拌後のトナーの帯電量を測定した。そして、2 成分ブローオフ帯電量の測定値から少数以下第 2 位を四捨五入し、下記の基準で評価した。その結果を表 8 にまとめて示した。

【0227】

【表 8】

表8:黒色トナー(1)～(9)の帯電特性

実施例	PHA の 番号	トナー 番号: 黒色	粒度分布		帯電性			
			重量 平均 粒径 (μm)	微粉量 (個数%)	常温常湿 (Q/M)		高温高湿 (Q/M)	
					10秒 攪拌	300秒 攪拌	10秒 攪拌	300秒 攪拌
9	1	1	7.3	3.2	○	◎	○	◎
10	2	2	7.7	2.9	○	◎	○	◎
11	3	3	7.3	3.1	◎	◎	◎	◎
12	4	4	8.0	3.5	◎	◎	◎	◎
13	5	5	8.1	3.3	○	◎	○	◎
14	6	6	7.9	3.9	○	◎	○	◎
15	7	7	8.2	4.1	◎	◎	◎	◎
16	8	8	8.3	3.7	◎	◎	◎	◎
比較例2	-	9	7.5	4.2	◎	◎	◎	◎

【0228】

[帯電性]

◎:非常に良好($-20\mu\text{C/g}$ 以下)

○:良好($-19.9\sim-10.0\mu\text{C/g}$)

△:実用可($-9.9\sim-5.0\mu\text{C/g}$)

×:実用不可($-4.9\mu\text{C/g}$ 以上)。

【0229】

(実施例17)

<脱墨性試験>

実施例9～16、比較例2で得られた黒色トナー1～9を用いて黒白比6%の試験用画像を 75g/m^2 の紙の表面に作像して試験紙を作成した。この試験紙を使って次の条件で評価用手抄シートを作成した。

【0230】

離解:以下の組成の水分散液を 50°C で20分間ビーカー中で攪拌して離解する。

試験紙	5.0%
NaOH	0.7%
ケイ酸ナトリウム	3.0%
H_2O_2	1.0%
脱墨剤(ライオン社製“リプトールS2800”)	0.2%。

【0231】

希釈・脱水・ニーダー処理:上の水分散液に水を加え5%に希釈した後、遠心脱水し、さらにパルプ20%、ケイ酸ナトリウム3.0%、NaOH0.5%となるようにパルプ、ケイ酸ナトリウム等を加えニーダーで離解する。

【0232】

熟成:ニーダー離解物を 50°C で2時間熟成する。

【0233】

フコーテーション:熟成物に水を加えパルプ濃度1%の分散液を作成し、分散液中に微細な気泡を7分間放出し、液中のトナーを気泡に吸着させて水面に浮上させ、トナーと水を分離する。

【0234】

洗浄:脱墨されたパルプ2.4gを水各1リットルにより2回洗浄する。

【0235】

試験用手抄シートの作成: タッピシートマシンにより手抄シート(坪量100g/m²)を作成する。

【0236】

脱墨性の評価: 手抄シート 9cm²中に存在するトナー個数を目視および顕微鏡により100 μ m以上(目に見える大きさ)と60~100 μ mの2種に分けて評価する。

【0237】

上記試験結果を表9に示す。表中の数値は残存トナー数を表す。

【0238】

【表9】

表9: 脱墨性試験結果

	60~100 μ m	100 μ m以上	合計
	個数	個数	個数
実施例9	12	10	22
実施例10	11	9	20
実施例11	8	9	17
実施例12	7	9	16
実施例13	13	15	28
実施例14	10	13	23
実施例15	11	14	25
実施例16	9	11	20
比較例2	43	38	81

【0239】

(実施例18)

<生分解性試験>

赤色トナー1~8、黒色トナー1~8および比較用赤色トナー9および比較用黒色トナー9を厚さ約50 μ mのフィルム状に熔融成形し、土壤中に6ヵ月放置した。その結果、赤色トナー1~8、黒色トナー1~8のフィルムはその形状が完全に消失していた。これに対し比較用赤色トナー9および比較用黒色トナー9のフィルムは形状がそのまま残っていた。

【0240】

(実施例19~実施例34および比較例3~比較例4)

先ず、実施例19～実施例34および比較例3～比較例4の画像形成方法に用いた画像形成装置について説明する。図1は、本発明の実施例及び比較例の画像形成方法を実行するための画像形成装置の断面の概略的説明図である。図1に示した感光体ドラム1は、基材1b上に有機光半導体を有する感光層1aを有し、矢印方向に回転するように構成されているが、感光体ドラム1に対向し、且つ該ドラムと接触回転している帯電部材である帯電ローラー2によって、その表面が約-600Vの表面電位に帯電されている。図1に示したように、帯電ローラー2は、芯金2bの上に導電性弾性層2aが被覆されて構成されている。

【0241】

次に、表面が帯電された感光体ドラム1に向けて露光3されるが、その際、ポリゴンミラーにより感光体上にデジタル画像情報に応じてオン-オフさせることで、露光部電位が-100V、暗部電位が-600Vの静電荷像が形成される。続いて、この感光体ドラム1上の静電荷像は、複数の現像装置4-1、4-2、4-3、4-4を用いて反転現像されてに顕在化され、感光体ドラム1上トナー像が形成される。その際、現像剤として、実施例1～16および比較例1～2で得た2成分系現像剤をそれぞれ用い、マゼンタトナーまたはブラックトナーでトナー画像を形成した。図2は、その際に用いた二成分現像剤用の各現像装置4の要部の拡大断面図である。次に、感光体ドラム1上のトナー像は、感光体ドラム1と接触回転している中間の転写体5上に転写される。この結果、中間の転写体5上には、四色の色重ね顕色像が形成される。感光体ドラム1上に転写されずに残った転写残トナーは、クリーナー部材8によって、残トナー容器9内に回収される。

【0242】

中間の転写体5は、図1に示したように、支持体としての芯金5bと、その上に積層された弾性層5aとで構成されている。本実施例においては、パイプ状の芯金5b上に、カーボンブラックを導電付与材料とし、ニトリル-ブタジエンラバー(NBR)中にこれを十分に分散させた弾性層5bがコーティングされた中間の転写体5を使用した。「JIS K-6301」に準拠して測定した弾性層5bの硬度は30度であり、体積抵抗値は、 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。感光体ドラム1から中間の転写体5への転写に必要な転写電流は約5 μA であるが、これは、電源より+500

Vを芯金5bに付与することで得られた。

【0243】

中間の転写体5上に形成された四色のトナーの色重ね顕色像は、転写ローラー7によって、紙等の被転写材に転写され、その後、加熱定着装置Hによって定着されて固定される。転写ローラー7は、その外径の直径が10mmの芯金7b上に、カーボンを導電性付与材料として、エチレン-プロピレン-ジエン系三次元共重合体(E P D M)の発砲体中に該カーボンが十分な状態で分散したものがコーティングされた弾性層7aが形成されている。その体積固有抵抗値は、 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、「JIS K-6301」に準拠して測定した硬度が35度の値を示すものを用いた。又、この転写ローラー7には電圧を印加して、 $15 \mu \text{A}$ の転写電流を流した。

【0244】

図1に示した装置では、加熱定着装置Hに、図5及び図6に示したようなオイル塗布機構のない熱ロール方式の定着装置を用いた。このとき、上部ローラー、下部ローラー共にフッ素系樹脂の表面層を有するものを使用した。又、ローラーの直径は60mmであった。定着の際の定着温度を160℃とし、ニップ幅を7mmに設定した。尚、クリーニングによって回収された感光体ドラム1上の転写残トナーは、リユース機構により現像器に搬送し再使用した。

【0245】

<評価>

以上の条件で、常温常湿(25℃、60%RH)及び、高温高湿(30℃、80%RH)環境下、8枚(A4サイズ)/分のプリントアウト速度で、実施例1～16のトナーを使用して作製した2成分系現像剤と、比較例1～2のトナーを使用して作製した2成分系現像剤をそれぞれ使用し、逐次補給しながら、単色での間歇モード(即ち、一枚プリントアウトする毎に10秒間現像器を休止させ、再起動時の予備動作でトナーの劣化を促進させるモード)でプリントアウト試験を行い、得られたプリントアウト画像を下記の項目について評価した。評価結果を表10にまとめて示した。

【0246】

[プリントアウト画像評価]

1. 画像濃度

通常の複写機用普通紙(75g/m²)に、所定枚数のプリントアウトをして、初期の画像に対するプリント終了時における画像の画像濃度維持の程度により評価した。尚、画像濃度はマクベス反射濃度計(マクベス社製)を用い、原稿濃度が0.00の白地部分のプリントアウト画像に対する相対濃度を測定し、評価に用いた。

【0247】

- ◎:優(終了時の画像濃度が1.40以上)
- :良(終了時の画像濃度が1.35以上1.40未満)
- △:可(終了時の画像濃度が1.00以上1.35未満)
- ×:不可(終了時の画像濃度が1.00未満)

2. 画像カブリ

通常の複写機用普通紙(75g/m²)に所定枚数のプリントアウトをし、プリント終了時のベタ白画像により評価した。具体的には、下記のような方法で評価した。反射式濃度計(TOKYO DENSHOKU CO., LTD社製REFLECTOMETER ODEL TC-6DS)を用いて測定したプリント後の白地部反射濃度の最悪値をDs、プリント前の用紙の反射濃度平均値をDrとし、これらの値から(Ds-Dr)を求め、これをカブリ量とし、下記の基準で評価した。

【0248】

- ◎:非常に良好(カブリ量が0%以上1.5%未満)
- :良好(カブリ量が1.5%以上3.0%未満)
- △:実用可(カブリ量が3.0%以上5.0%未満)
- ×:実用不可(カブリ量が5.0%以上)

3. 転写性

通常の複写機用普通紙(75g/m²)に、黒ベタ画像を所定枚数プリントアウトをし、プリント終了時の画像の画像抜け量を目視により観察し、下記の基準で評価した。

【0249】

- ◎ : 非常に良好(殆ど発生せず)
- : 良好(軽微)

△ : 実用可

× : 実用不可

また、実施例19～実施例34および比較例3～比較例4で、5000枚画像出力を行ったときの感光ドラム及び中間転写体表面の傷や残留トナーの固着の発生状況とプリントアウト画像への影響(画像形成装置とのマッチング)を目視で評価したところ、感光ドラム及び中間転写体表面の傷や、残留トナーの固着が全く確認できず、画像形成装置とのマッチングが非常に良好であった。

【0250】

【表10】

表10:プリントアウト画像の評価結果

実施例/ 比較例	2成分系 現像剤	常温常湿			高温高湿		
		画像 濃度	画像 カブリ	転写性	画像 濃度	画像 カブリ	転写性
19	赤1	◎	○	◎	◎	○	◎
20	赤2	◎	○	◎	◎	○	○
21	赤3	◎	◎	◎	◎	◎	◎
22	赤4	◎	◎	◎	◎	◎	◎
23	赤5	◎	○	◎	◎	○	◎
24	赤6	◎	○	◎	◎	○	○
25	赤7	◎	◎	◎	◎	◎	◎
26	赤8	◎	◎	◎	◎	◎	◎
27	黒1	◎	○	◎	◎	○	◎
28	黒2	◎	○	◎	◎	○	○
29	黒3	◎	◎	◎	◎	◎	◎
30	黒4	◎	◎	◎	◎	◎	◎
31	黒5	◎	○	◎	◎	○	◎
32	黒6	◎	○	◎	◎	○	○
33	黒7	◎	◎	◎	◎	◎	◎
34	黒8	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比較例3	赤9	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比較例4	黒9	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【0251】

(実施例35～実施例42、比較例5～比較例6)

実施例35～実施例42、比較例5～比較例6の画像形成方法の実施にあたっては、現像剤として、実施例9～16および比較例1～2で得たトナーをそれぞれ用いた。また、画像を形成する手段としては、図3に示したように、市販のレーザービームプリンターLBP-EX(キヤノン社製)にリユース機構を取り付けて改造し、再設定した画像形成装置を用いた。即ち、図3に示した画像形成装置では、転写後に感光体ドラム20上に残った未転写トナーを、該感光体ドラム20に当接しているクリーナー21の弾性ブレード22により掻き落とした後、クリーナーローラーによってクリーナー21内部へと送り、更にクリーナーリユース23を経て、搬送スクリーンを設けた供給用パイプ24によってホッパー25を介して現像器26に戻し、再度、回収トナーを利用するシステムを取り付けられている。

【0252】

図3に示した画像形成装置では、一次帯電ローラー27により、感光体ドラム20の表面の帯電がなされる。一次帯電ローラー27には、ナイロン樹脂で被覆された、導電性カーボンが分散されたゴムローラー(直径12mm、当接圧50g/cm)を使用し、静電潜像担持体(感光体ドラム20)上に、レーザー露光(600dpi、不図示)により、暗部電位 $V_D = -700V$ 、明部電位 $V_L = -200V$ の静電潜像を形成した。トナー担持体として、その表面に、カーボンブラックが分散された樹脂がコートされている表面粗度 R_a が1.1を呈する現像スリーブ28を用いた。

【0253】

図4に、実施例35～実施例52、比較例5～比較例6で用いた一成分現像剤用の現像装置の要部の拡大断面図を示した。静電潜像を現像する条件としては、該現像スリーブ28の速度を、対向する感光ドラム20面の移動速度に対して1.1倍の速さになるように設定し、更に、感光ドラム20と現像スリーブ28との間隔 α (S-D間)を $270\mu m$ とした。トナーの層厚規制部材としては、ウレタンゴム製ブレード29を当接させて用いた。又、トナー画像を定着させる加熱定着装置の設定温度は $160^\circ C$ とした。なお、定着装置は、図5及び図6に示した定着装置を用いた。

【0254】

以上のようにして、常温常湿($25^\circ C$ 、60%RH)環境下、8枚(A4サイズ)/分

のプリントアウト速度で、トナーを逐次補給しながら連続モード(即ち、現像器を休止させることなくトナーの消費を促進させるモード)で、3万枚までプリントアウトを行い、得られたプリントアウト画像について画像濃度を測定し、その耐久について下記に示した基準で評価した。又、10,000枚目の画像を観察し、画像カブリについて下記の基準で評価した。又、同時に、耐久試験後における画像形成装置を構成している各装置の様子を観察し、各装置と上記の各トナーとのマッチングについても評価した。以上の結果を表11にまとめて示した。

【0255】

[耐久時の画像濃度推移]通常の複写機用普通紙(75g/m²)に、所定枚数のプリントアウトをして、初期の画像に対するプリント終了時における画像の画像濃度維持の程度により評価した。尚、画像濃度はマクベス反射濃度計(マクベス社製)を用い、原稿濃度が0.00の白地部分のプリントアウト画像に対する相対濃度を測定し、評価に用いた。

【0256】

- ◎:優(終了時の画像濃度が1.40以上)
- :良(終了時の画像濃度が1.35以上1.40未満)
- △:可(終了時の画像濃度が1.00以上1.35未満)
- ×:不可(終了時の画像濃度が1.00未満)。

【0257】

[画像カブリ]通常の複写機用普通紙(75g/m²)に所定枚数のプリントアウトをし、プリント終了時のベタ白画像により評価した。具体的には、下記のような方法で評価した。反射式濃度計(TOKYO DENSHOKU CO., LTD社製REFLECTOMETER ODEL TC-6DS)を用いて測定したプリント後の白地部反射濃度の最悪値をDs、プリント前の用紙の反射濃度平均値をDrとし、これらの値から(Ds-Dr)を求め、これをカブリ量とし、下記の基準で評価した。

【0258】

- ◎:非常に良好(カブリ量が0%以上1.5%未満)
- :良好(カブリ量が1.5%以上3.0%未満)
- △:実用可(カブリ量が3.0%以上5.0%未満)

×：実用不可(カブリ量が5.0%以上)。

【 0 2 5 9 】

[画像形成装置マッチング評価]

1. 現像スリーブとのマッチング

プリントアウト試験終了後、現像スリーブ表面への残留トナーの固着の様子とプリントアウト画像への影響を目視で評価した。

【 0 2 6 0 】

- ◎：非常に良好(未発生)
- ：良好(殆ど発生せず)
- △：実用可(固着があるが、画像への影響が少ない)
- ×：実用不可(固着が多く、画像ムラを生じる)。

【 0 2 6 1 】

2. 感光ドラムとのマッチング

感光体ドラム表面の傷や残留トナーの固着の発生状況とプリントアウト画像への影響を目視で評価した。

【 0 2 6 2 】

- ◎：非常に良好(未発生)
- ：良好(僅かに傷の発生が見られるが、画像への影響はない)
- △：実用可(固着や傷があるが、画像への影響が少ない)
- ×：実用不可(固着が多く、縦スジ状の画像欠陥を生じる)。

【 0 2 6 3 】

3. 定着装置とのマッチング

定着フィルム表面の様子を観察し、表面性及び残留トナーの固着状況の結果を総合平均化して、その耐久性を評価した。

【 0 2 6 4 】

(1) 表面性

プリントアウト試験終了後の定着フィルム表面の傷や削れの発生の様子を目視で観察し、評価した。

【 0 2 6 5 】

◎：非常に良好(未発生)

○：良好(殆ど発生せず)

△：実用可

×：実用不可。

【0266】

(2) 残留トナーの固着状況

プリントアウト試験終了後の定着フィルム表面の残留トナーの固着状況を目視で観察し、評価した。

【0267】

◎：非常に良好(未発生)

○：良好(殆ど発生せず)

△：実用可

×：実用不可。

【0268】

【表11】

表11:プリントアウト画像評価結果及び画像形成装置とのマッチング

実施例	トナー	プリントアウト画像評価					各装置とのマッチング評価			
		耐久時の画像濃度推移				画像 カブリ 1万枚	現像 スリーブ	感光 ドラム	定着装置	
		初期	千枚	1万 枚	3万 枚				表面 性	トナー 固着
35	黒1	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	○
36	黒2	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	○
37	黒3	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
38	黒4	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
39	黒5	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	○
40	黒6	◎	◎	○	○	○	◎	○	◎	○
41	黒7	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
42	黒8	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比較例5	赤9	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比較例6	黒9	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【0269】

(実施例43)

図3の画像形成装置のトナーリユース機構を取り外し、プリントアウト速度を

16枚(A 4 サイズ)/分とした以外は実施例42と同様にし、実施例1の黒色トナー1を逐次補給しながら連続モード(即ち、現像器を休止させることなく、トナーの消費を促進させるモード)でプリントアウト試験を行った。得られたプリントアウト画像評価ならびに用いた画像評価装置とのマッチングを実施例35～実施例42、比較例5～比較例6と同様の項目について評価した。その結果、いずれの項目についても良好な結果が得られた。

【0270】

【発明の効果】

本発明によれば、3-ヒドロキシ-(置換フェニルスルフィニル)アルカン酸ユニット、あるいは、3-ヒドロキシ-(置換フェニルスルホニル)アルカン酸ユニットの少なくとも1種類のユニットを有するPHAをバインダー樹脂として用いることにより、生分解可能で自然環境の保全等への寄与がより高く、また、従来実施されているアルカリを使用した脱墨プロセスでの脱墨を容易とすることで使用済み複写紙の再利用を促進し、かつトナーとしての諸特性、例えばキャリアスペント、カブリ、帯電安定性および耐久性、保存安定性、粉碎性、コスト等、を満足し得るバインダー樹脂および該バインダー樹脂を含んでなる静電荷像現像用トナー、さらには該トナーを使用する画像形成方法および画像形成装置を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

実施例19～実施例34および比較例3～比較例4に用いた画像形成装置の概略的説明図である。

【図2】

実施例19～実施例34および比較例3～比較例4に用いた二成分現像剤用の現像装置の要部の断面図である。

【図3】

実施例35～実施例42、比較例5～比較例6に用いたトナーのリユース機構を有する画像形成装置の概略的説明図である。

【図4】

実施例35～実施例42、比較例5～比較例6に用いた一成分現像剤用の現像装置の要部の断面図である。

【図5】

本発明の実施例に用いた定着装置の要部の分解斜視図である。

【図6】

本発明の実施例に用いた定着装置の非駆動時のフィルム状態を示した要部の拡大断面図である。

【図7】

トナーの帯電量を測定するブローオフ帯電量測定装置を示す模式図である。

【図8】

調製例1で調製した化合物の ^1H -NMRスペクトルである。

【図9】

調製例1で調製した化合物の ^1H -NMRスペクトルである。

【図10】

調製例2で調製した化合物の ^1H -NMRスペクトルである。

【図11】

調製例2で調製した化合物の ^1H -NMRスペクトルである。

【図12】

調製例4で調製した化合物の ^1H -NMRスペクトルである。

【図13】

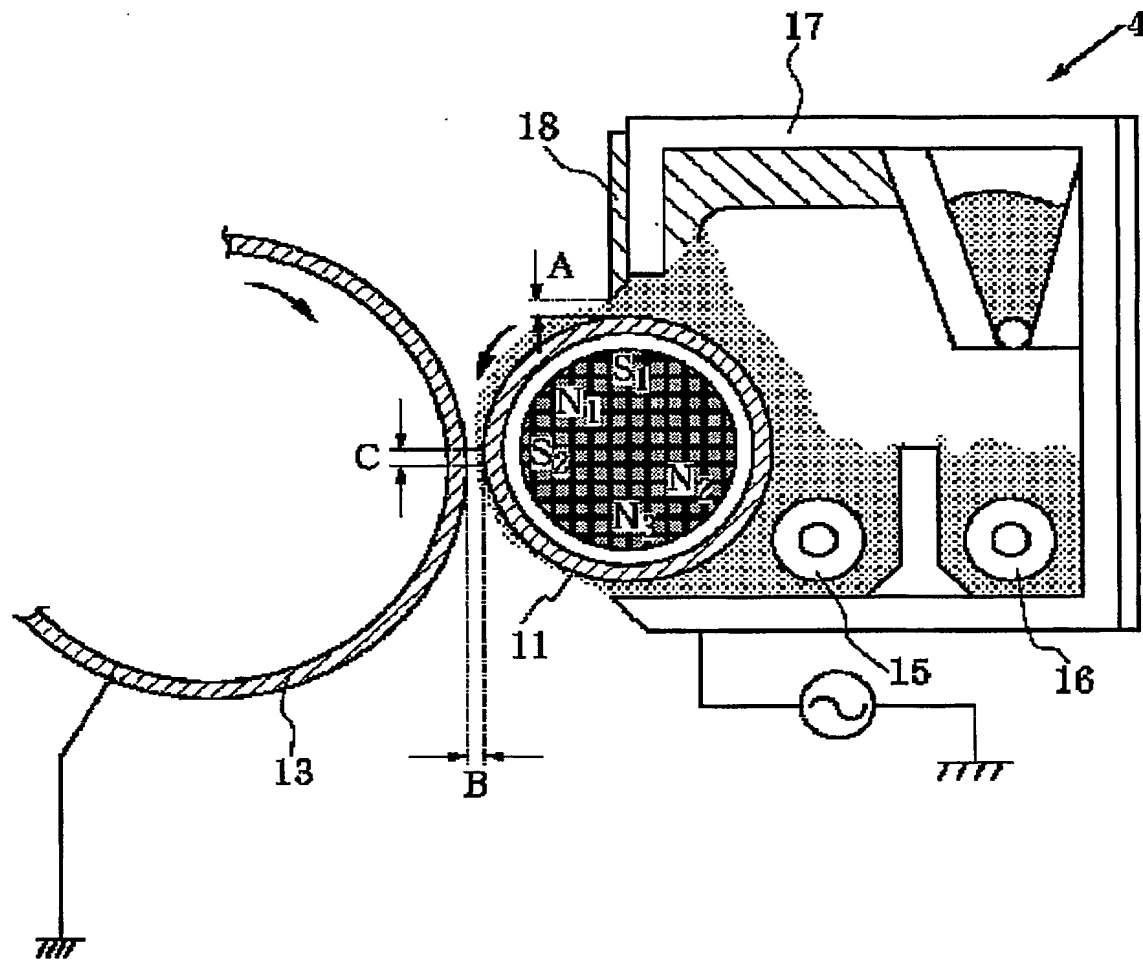
調製例4で調製した化合物の ^1H -NMRスペクトルである。

【符号の説明】

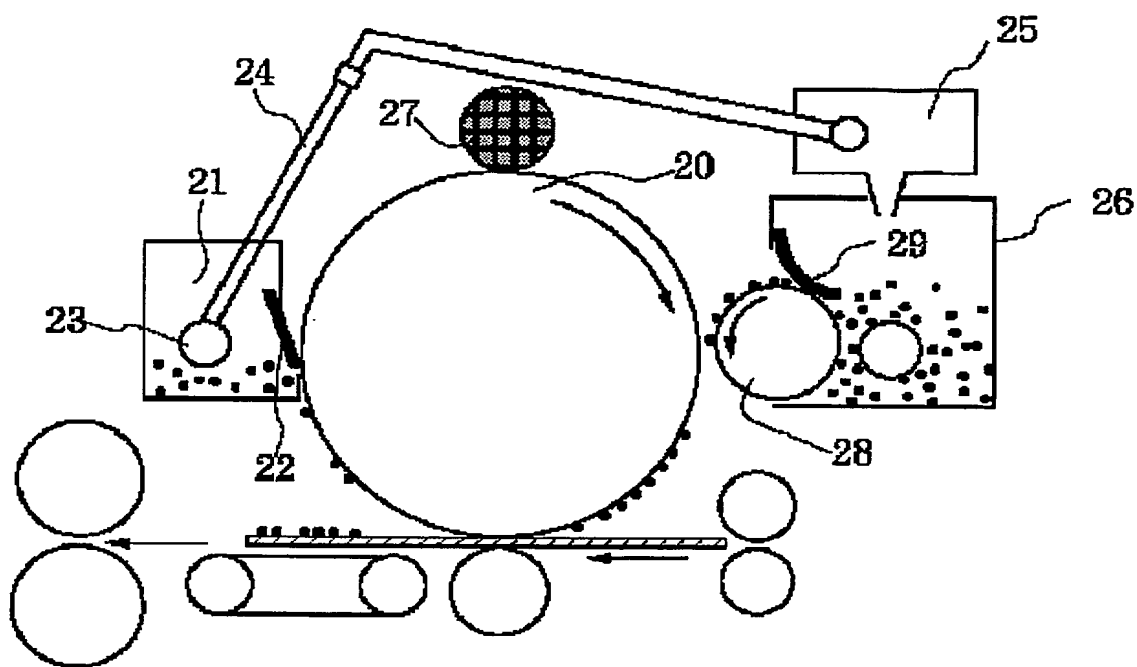
- 1、20:感光体(静電潜像担持体)
- 2、27:帯電ローラー
- 3:露光
- 4、26:現像装置(4-1、4-2、4-3、4-4)
- 5:中間の転写体
- 6:被転写材
- 7:転写ローラー

13:感光体ドラム
 11、28:現像剤担持体
 30:ステー
 31:加熱体
 31a:ヒーター基板
 31b:発熱体
 31c:表面保護層
 31d:検温素子
 32:定着フィルム
 33:加熱ローラー
 34:コイルばね
 35:フィルム端部規制フランジ
 36:給電コネクター
 37:絶縁部材
 38:入口ガイド
 39:出口ガイド(分離ガイド)
 43:スクリーン
 45:真空計
 47:吸引口
 49:電位計

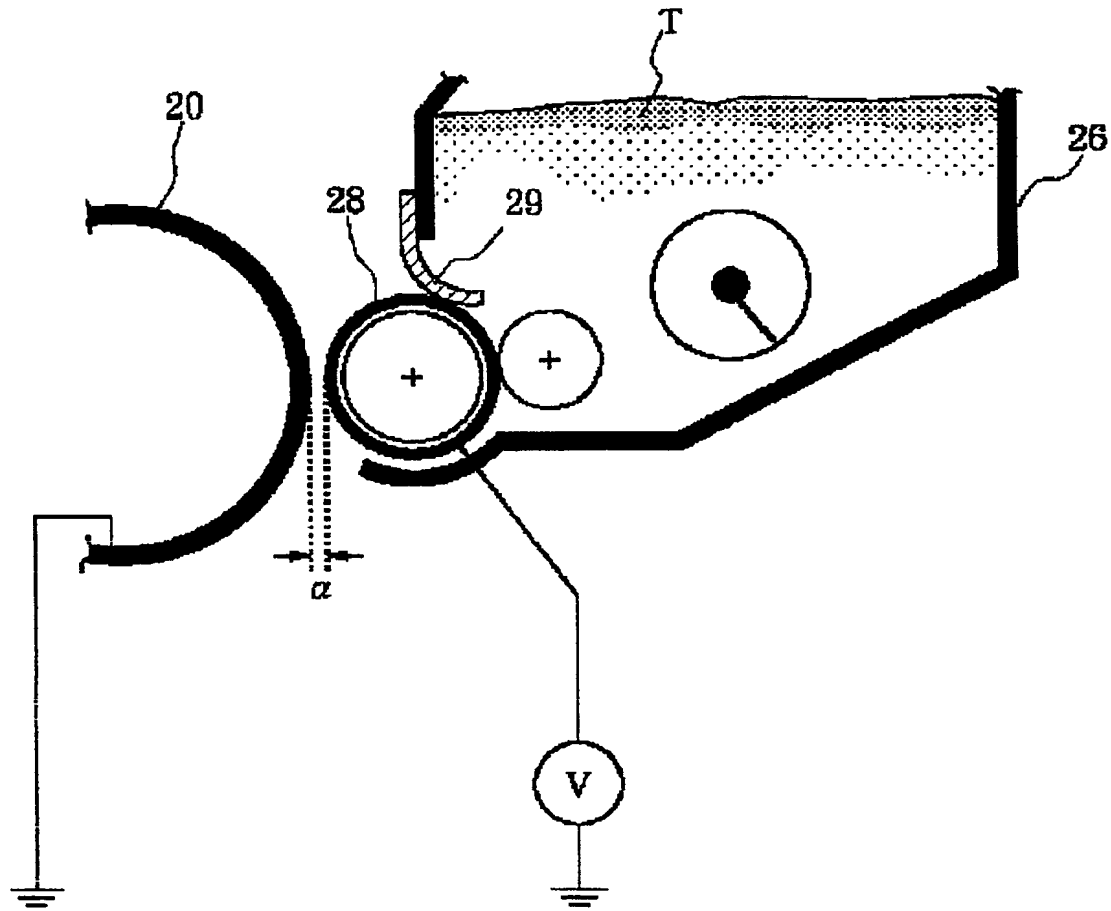
【図 2】



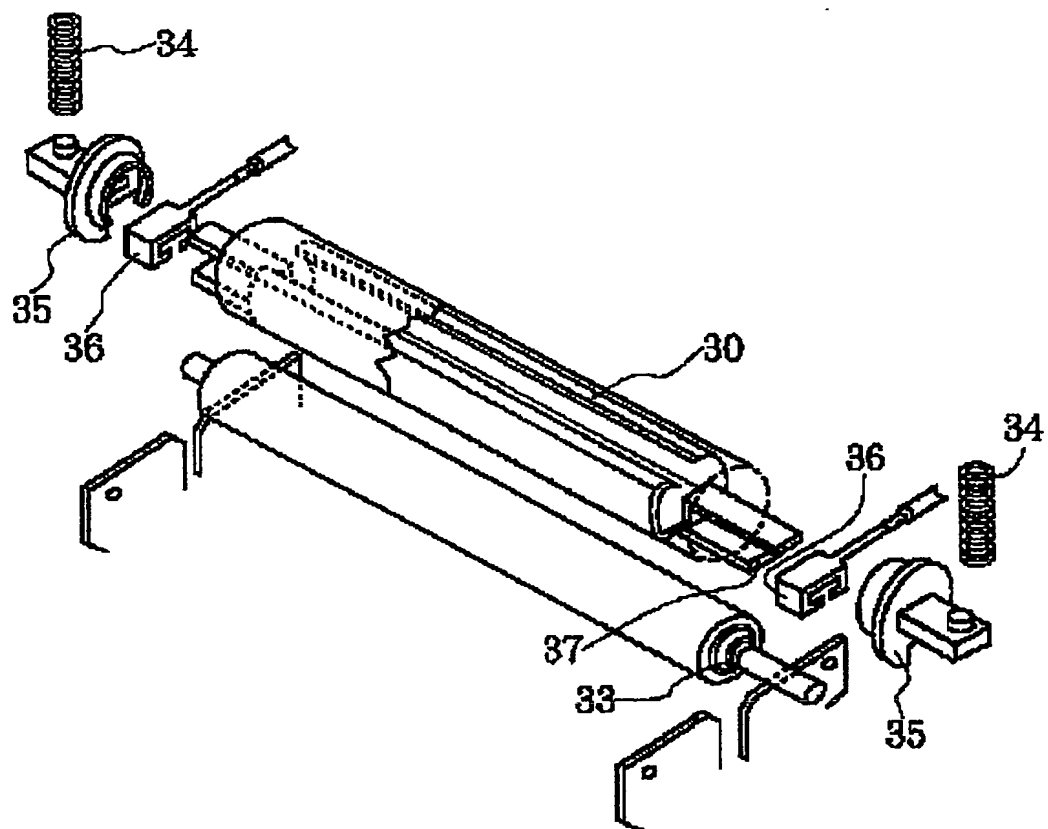
【図 3】



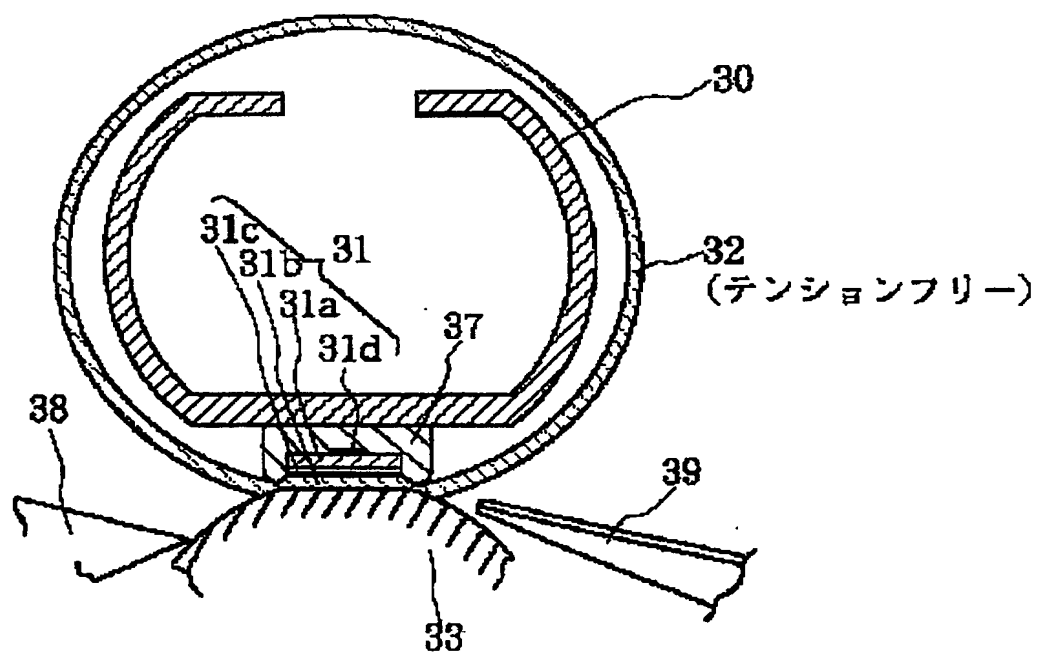
【図 4】



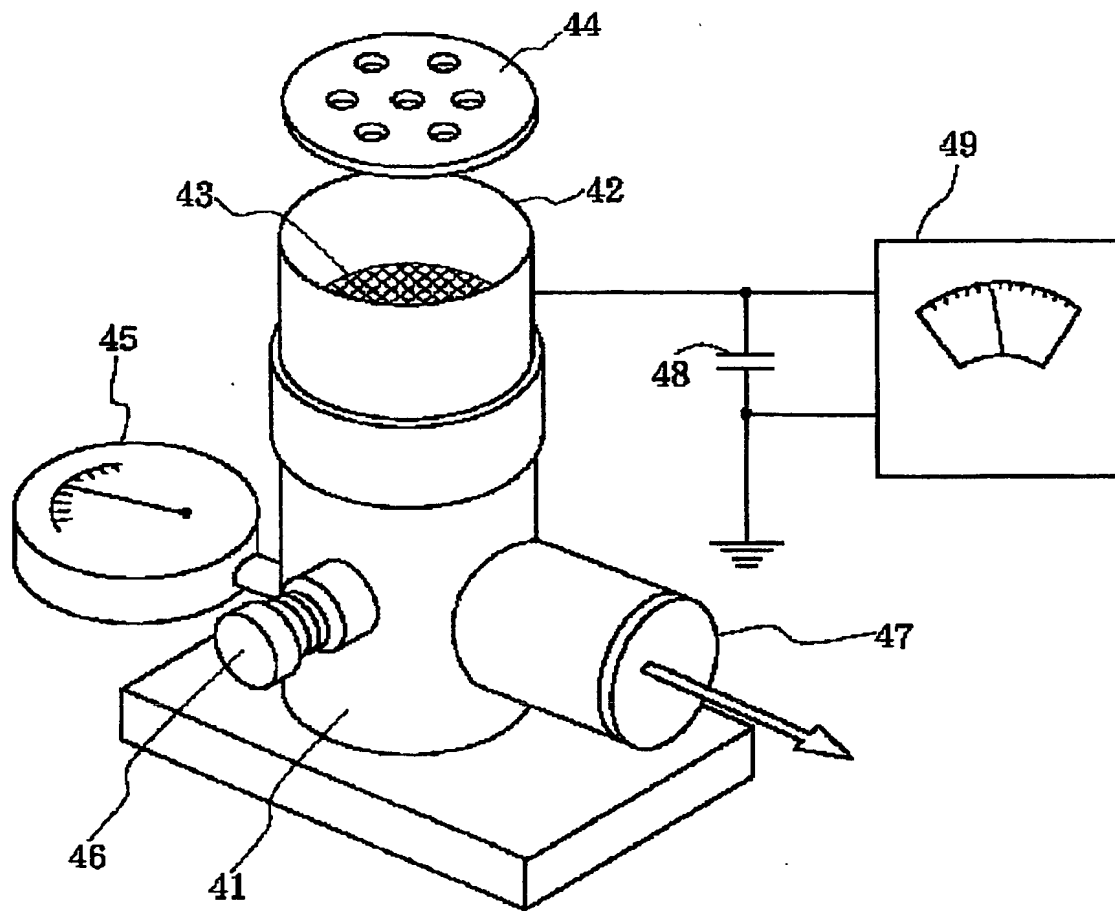
【図5】



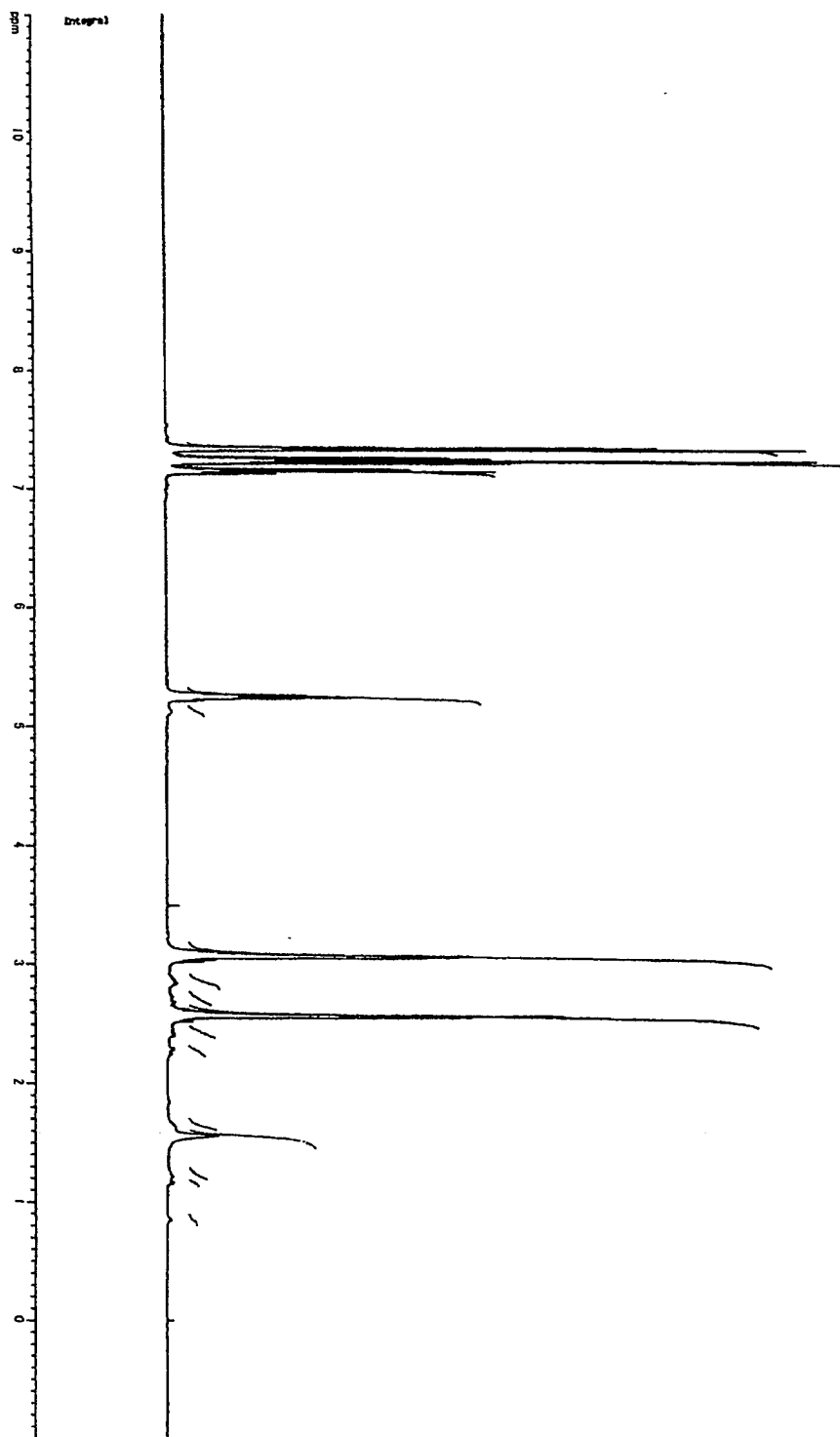
【図6】



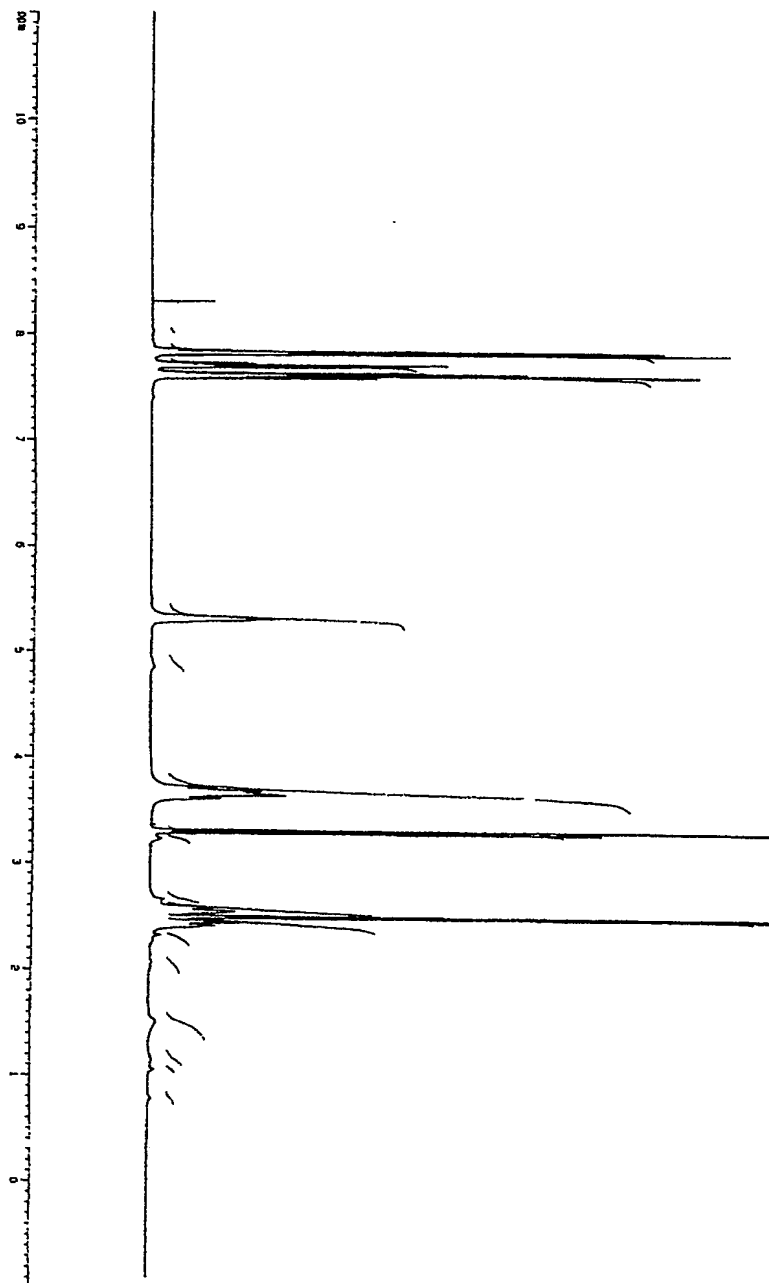
【図 7】



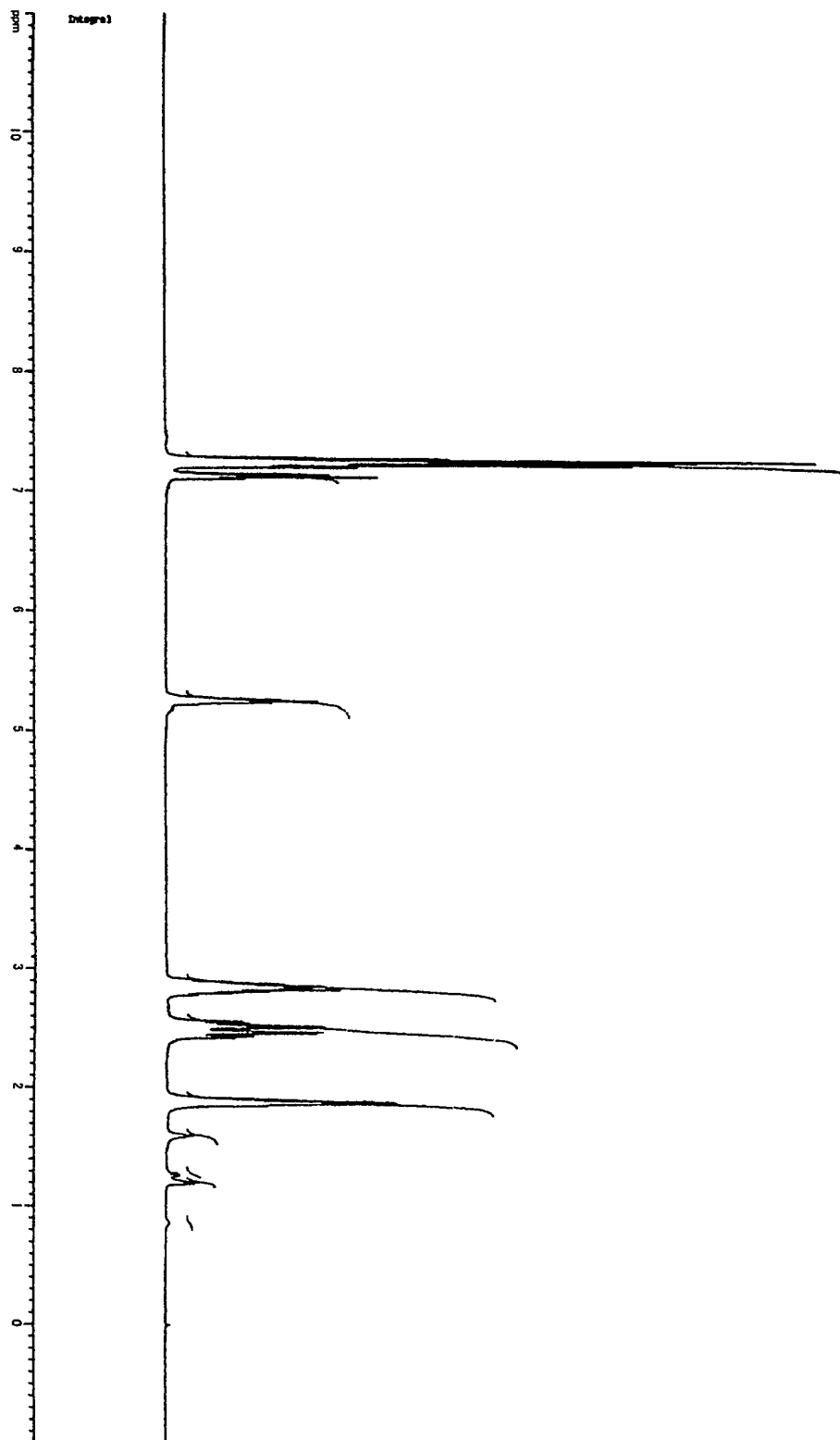
【図 8】



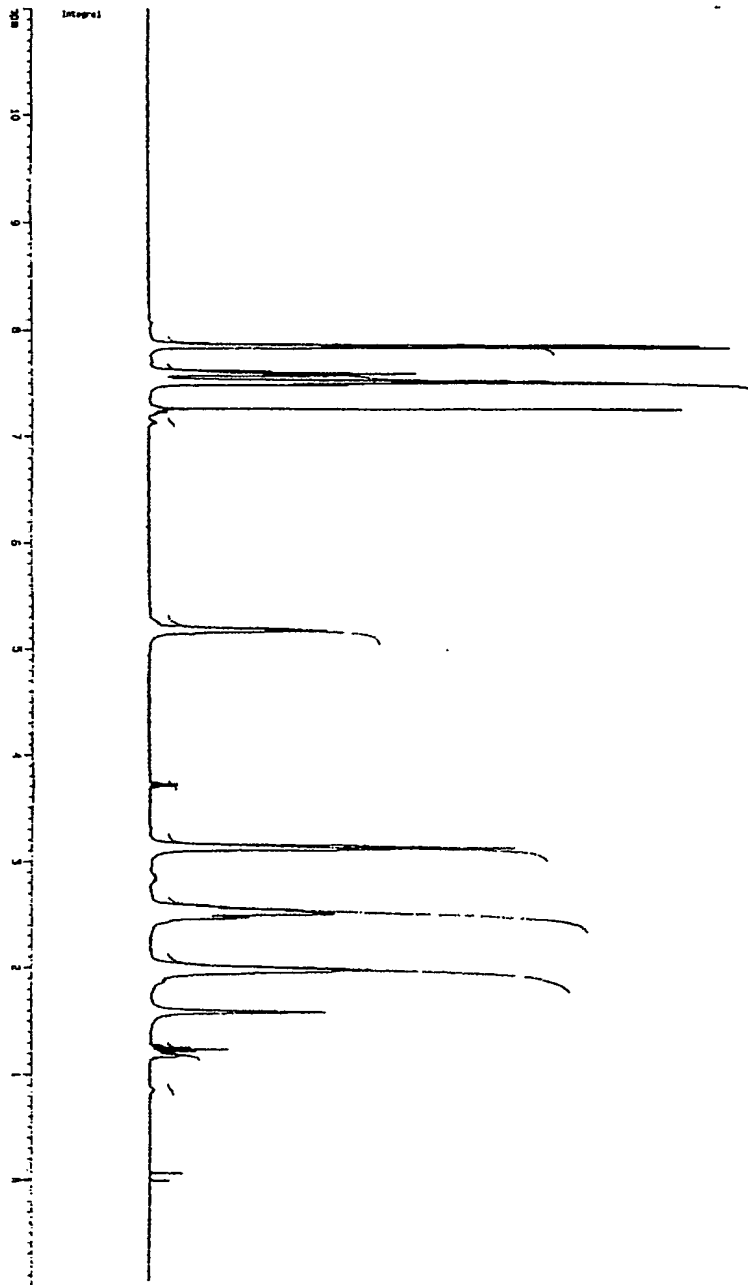
【図 9】



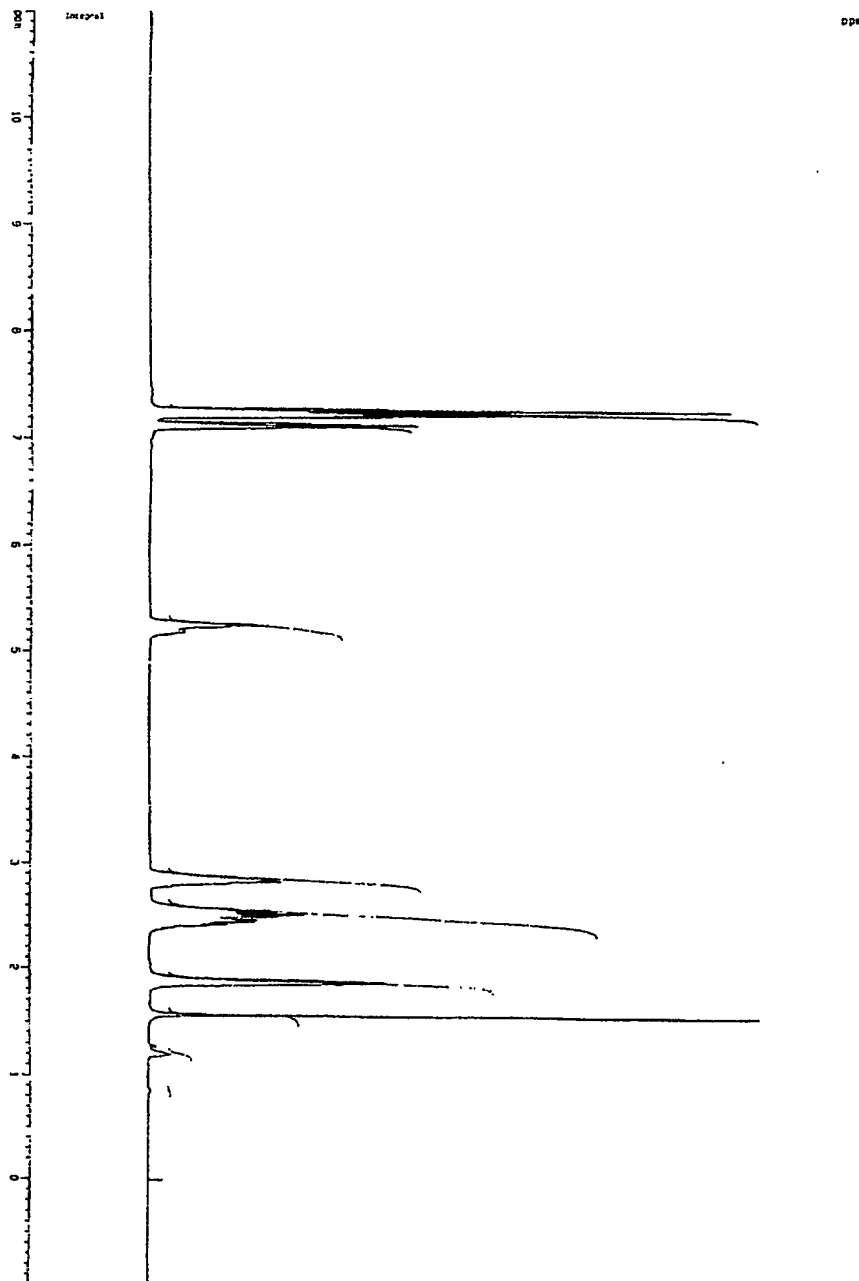
【図 10】



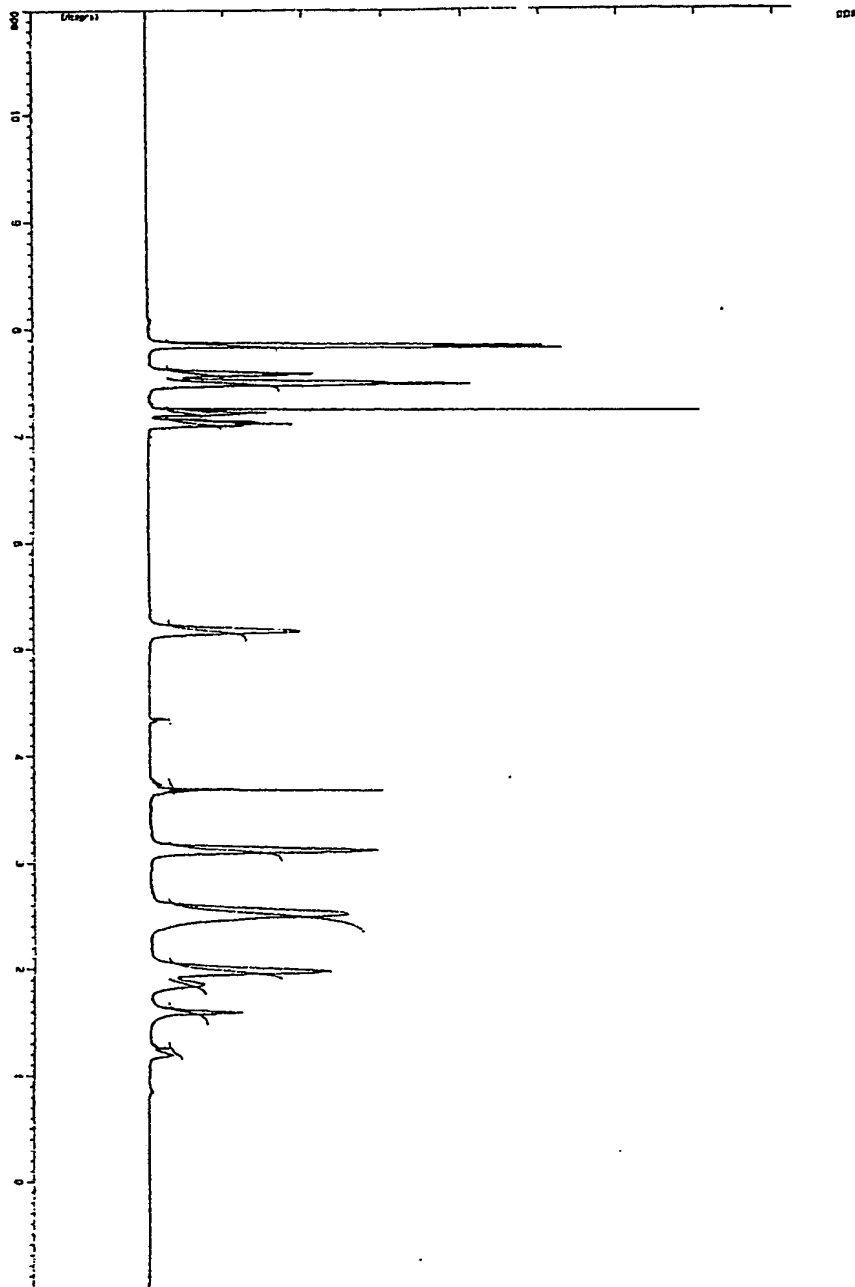
【図 11】



【図 12】



【図 13】



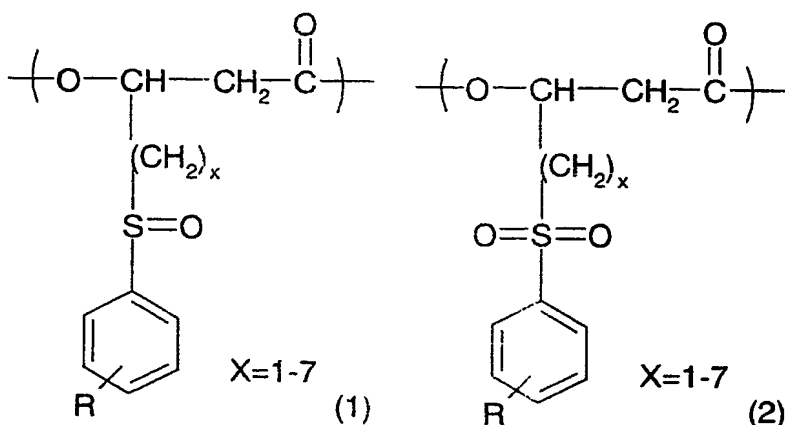
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 生分解可能で環境保全性が高く、また、従来実施からのアルカリ脱墨プロセスの適用を容易とすることで使用済み複写紙の再利用を促進し、かつ、静電荷像現像剤としての諸特性、例えばキャリアスペント、カブリ、帯電安定性および耐久性、保存安定性、粉碎性、コスト等、を満足し得る静電荷像現像剤用バインダー樹脂を提供する。

【解決手段】 下記式(1)(2)で表されるモノマーユニットの少なくとも1種類のユニットを有するポリトロンシアリレートを含有してなるバインダー樹脂およびそれを含む静電荷像現像剤、さらには該剤を使用する画像形成方法ならびに装置。

【化1】



(R: H、ハロゲン、CN、NO₂、COOR'、SO₂R" (R': H、Na、K、CH₃ or C₂H₅; R": OH、ONa、OK、ハロゲン、OCH₃、or OC₂H₅)、CH₃、C₂H₅、C₃H₇、(CH₃)₂-CH- or (CH₃)₃-C-;

Xは各化学式中の範囲内の整数;

いずれの記号も複数ユニット存在時にはユニット毎に独立。)

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 9 2 5 1 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 1 0 0 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号

氏 名

キャノン株式会社